

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

ANA PAULA LOPES

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2012

ANA PAULA LOPES

**PURIFICAÇÃO DA GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Trabalho apresentado ao curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a aprovação na disciplina de TCC 2.

Orientação: Prof. Ms. Edmilson Antonio Canesin

Co-orientação: Prof. Dr. Márcio Eduardo Berezuk

APUCARANA

2012



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Apucarana

TERMO DE APROVAÇÃO

Purificação da Glicerina Residual da produção de Biodiesel

Por

Ana Paula Lopes

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentada às 14 horas do dia **17 de outubro de 2012** como requisito parcial para obtenção do título de TECNÓLOGO EM PROCESSOS QUÍMICOS, Programa de Graduação em Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Apucarana. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores: Msc. Edmilson Antonio Canesin (orientador), Msc. Fernanda Lini Seixas e Msc. Vanessa Vivian de Almeida. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

DEDICATÓRIA

"Diante de alguma dificuldade, se você estiver para desanimar, aqueça os sentidos, revigore a fé, e ouvirá a voz da consciência dizer: Persevere e Vencerá".

(Renato Kehl)

Dedico este trabalho aos meus pais, Ademir e Maura, que me apoiaram incondicionalmente e sempre acreditaram que eu poderia atingir meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por dar saúde, força de vontade e persistência que me ajudaram a superar os obstáculos e seguir em frente para conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, Ademir e Maura, pelo amor, carinho, apoio e incentivo que tive durante todos esses anos, ensinando-me a importância da educação e dos bons valores em minha vida.

Ao Professor Ms. Edmilson Antonio Canesin, pela orientação, dedicação e aprendizado que tive durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Márcio Eduardo Berezuk, pela co-orientação dada ao longo deste trabalho.

À Professora Dr^a. Franciele Rezende Barbosa Turbiani, pelo apoio e compra dos reagentes que precisava sem os quais não poderia desenvolver este trabalho.

Às Professoras Ms. Vanessa Vivian de Almeida e Dr^a. Fernanda Lini Seixas, pela amizade e que gentilmente me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço às minhas amigas e colegas de turma, Elaine, Juliana e Cirdelene, pela convivência.

À Técnica de Laboratório Raquel Justo, pela amizade, convivência e por agüentar a minha bagunça nos laboratórios.

À Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelos equipamentos e espaço cedidos nos laboratórios para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

RESUMO

LOPES, Ana Paula. Purificação da glicerina residual da produção de biodiesel. 2012. 66 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos. Apucarana, 2012.

A glicerina é um subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais para produção de biodiesel, o que corresponde a cerca de 10% do volume total de biodiesel produzido. Quando purificada, com grau de pureza acima de 99%, é muito utilizada na indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Neste trabalho verificou-se a viabilidade de purificação da glicerina residual da produção de biodiesel a partir de óleos de soja novo, óleo residual de soja, óleo de frango e óleo animal (mistura bovino e suíno). Efetuou-se uma caracterização dos óleos residuais para avaliação do seu nível de degradação, realizando-se a síntese de biodiesel através de catálise básica para obtenção da glicerina. O processo de purificação foi realizado através do tratamento das amostras com resinas de troca iônica por três processos distintos. Em seguida foram realizadas análises para determinação do grau de pureza, detecção de possíveis contaminantes e observação do rendimento dos processos propostos. Observou-se que a glicerina purificada com as resinas apresentou grau de pureza acima de 90%, comprovando uma boa eficiência do processo utilizado.

Palavras-chave: biodiesel, glicerina, purificação, resinas de troca iônica.

ABSTRACT

LOPES, Ana Paula. Purification of residual glycerine from biodiesel production. 2012. 66 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos. Apucarana, 2012.

Glycerin is a byproduct of the transesterification of animal fats or vegetable oils to produce biodiesel, which corresponds to about 10% of the total volume of biodiesel produced. When purified with a purity above 99%, is widely used in food, pharmaceutical and cosmetic industries. This study examined the feasibility of purification of residual glycerol from biodiesel production from young soybean oil, residual oil, soybean oil, chicken oil and animal (bovine and porcine mixture). We conducted a characterization of residual oils for evaluation of their degradation level, performing the synthesis of biodiesel using basic catalysis to obtain glycerine. The purification process was performed by treating the samples with ion exchange resins by three distinct processes. Then analyzes were performed to determine the purity, detection and observation of possible contaminants yield of the processes proposed. It was observed that the purified glycerin with the resins had a purity above 90%, demonstrating a good efficiency of the process used.

Keywords: biodiesel, glycerin purification, ion exchange resins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de Transesterificação (COSTENARO, 2009).....	20
Figura 2: Filtração do óleo para remoção dos sólidos.....	29
Figura 3: Determinação de Índice de Saponificação.....	32
Figura 4: Amostras após a adição do iodeto de potássio e da água destilada.....	33
Figura 5: Determinação da viscosidade a 40°C - norma ASTM D445 (2006).	34
Figura 6: Resíduo nos cadinhos após a queima na chapa de aquecimento.	35
Figura 7: Sistema de preparo das amostras de biodiesel.	36
Figura 8: Separação do biodiesel (fase superior) da glicerina bruta (fase inferior). ..	37
Figura 9: Separação de fases do hexano (superior) e da glicerina bruta (inferior)....	38
Figura 10: Acidificação da glicerina bruta.....	39
Figura 11: Reação do ácido sulfúrico com o sabão presente na glicerina bruta, que ocorre durante o processo de acidificação (COSTENARO, 2009).	39
Figura 12: Separação das fases após a acidificação.	40
Figura 13: Interações por pontes de hidrogênio entre a glicerina, o etanol e o sal inorgânico (Na ₂ SO ₄) (COSTENARO, 2009).	41
Figura 14: Processo de recuperação do solvente em evaporador rotativo.	42
Figura 15: Esquema de tratamento do Processo 1.	43
Figura 16: Esquema de tratamento do Processo 2.	43
Figura 17: Esquema de tratamento do Processo 3.	44
Figura 18: Reação química que ocorre dentro da cela de titulação.	47
Figura 19: Aparelho de Karl Fischer para determinação da umidade.	48
Figura 20: Variação na coloração das amostras após etapa pré-purificação e da purificação com as resinas de troca iônica. (a) Glicerina de óleo de soja novo; (b)	

Glicerina de óleo de soja usado; (c) Glicerina de óleo animal (mistura bovino e suíno); (d) Glicerina de óleo de frango.61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas analisadas para as amostras de óleo.....	50
Tabela 2: Determinação do resíduo de ésteres presentes na glicerina bruta.....	52
Tabela 3: Análise de caracterização das amostras de glicerina bruta*.....	52
Tabela 4: Análises para caracterização das amostras de glicerina pré-purificadas*.	54
Tabela 5: Valores de condutividade ($\mu\text{S/cm}$) obtidos no Processo 1 – Resultado A.	56
Tabela 6: Valores de condutividade obtidos no Processo 2 – Resultado B.....	58
Tabela 7: Valores de condutividade após tratamento com resina catiônica - Processo 3.....	58
Tabela 8: Resultados obtidos depois do tratamento com a resina aniônica para a glicerina com duas passagens pela resina catiônica (resultado C e D) e com três passagens pela resina catiônica (resultado E e F) no Processo 3.....	59
Tabela 9: Caracterização das amostras de glicerina purificada* - Resultado A.....	60
Tabela 10: Resultados da caracterização para os tratamentos dos processos 2 e 3.	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

EN – European Standard

GBA – glicerina bruta de óleo animal (mistura bovino e suíno)

GBF – glicerina bruta de óleo de frango

GBJN – glicerina bruta de óleo de soja novo

GBJU – glicerina bruta de óleo de soja usado

GOA – glicerina de óleo animal (mistura bovino e suíno)

GOF – glicerina de óleo de frango.

GOSN – glicerina de óleo de soja novo

GOSU – glicerina de óleo de soja usado

GPPA – glicerina pré-purificada de óleo animal (mistura bovino e suíno)

GPPF – glicerina pré-purificada de óleo de frango

GPPJN – glicerina pré-purificada de óleo de soja novo

GPPSU – glicerina pré-purificada de óleo de soja usado

GPA – glicerina purificada de óleo animal (mistura de óleo bovino e suíno)

GPF – glicerina purificada de óleo de frango

GPJN – glicerina purificada de óleo soja novo

GPJU – glicerina purificada de óleo de soja usado

PVC – policloreto de vinila

USP – United State Pharmacopeia (Farmacopéia dos Estados Unidos)

LISTA DE SÍMBOLOS

AgNO_3 – Nitrato de prata

CO_2 – Dióxido de carbono

HCl – Ácido clorídrico

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

K^+ - íon potássio

K_2CrO_4 – Cromato de potássio

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – Dicromato de potássio

KI – Iodeto de potássio

KOH – Hidróxido de potássio

Na^+ - íon sódio

NaCl – Cloreto de sódio

Na_2CO_3 – Carbonato de sódio

NaOCH_3 – Metilato de sódio

NaIO_4 – Periodato de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

Na_2SO_4 – Sulfato de sódio

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Tiosulfato de sódio

OH^- - íon hidroxila

SO_4^{-2} – íon sulfato

% - por cento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo geral.....	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
3.1. O Biodiesel	19
3.2. A Glicerina.....	21
3.3. Processos de Purificação	23
3.3.1. Método Convencional – Destilação	23
3.3.2. Método da Troca Iônica	24
3.3.3. Método Convencional <i>versus</i> Método de Troca Iônica	25
3.4. Aplicações da glicerina	25
4. METODOLOGIA	29
4.1. Caracterização do óleo.....	29
4.1.1. Pré-tratamento do óleo	29
4.1.2. Verificação da acidez.....	30
4.1.3. Determinação do índice de Peróxido:.....	30
4.1.4. Determinação do índice de saponificação	31
4.1.5. Determinação do índice de iodo (Método de Wijs)	32
4.1.6. Análise da viscosidade das amostras de óleo	33
4.1.7. Determinação do teor de cinzas sulfatadas.....	34
4.2. Preparo do biodiesel	35

4.3. Pré-purificação da glicerina bruta	37
4.3.1. Lavagem com solvente.....	37
4.3.2. Acidificação	38
4.3.3. Separação	39
4.3.4. Neutralização.....	40
4.3.5. Salting-Outing.....	40
4.4. Processo de purificação	41
4.4.1. Tratamento com carvão ativado	41
4.4.2. Ensaio utilizando as resinas de troca iônica - Processo de Purificação	41
4.5. Caracterização da glicerina	44
4.5.1. Determinação teor de glicerol.....	44
4.5.2. Determinação da acidez.....	45
4.5.3. Determinação do índice de peróxido	45
4.5.4. Determinação do teor de cloreto	45
4.5.5. Determinação da Alcalinidade	46
4.5.6. Determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer.....	47
4.5.7. Determinação de sódio (Na ⁺) e potássio (K ⁺)	49
4.5.8. Determinação teor de cinzas sulfatadas.....	49
4.5.9. Análise de cor.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. Caracterização do óleo.....	50
5.2. Caracterização da glicerina bruta	52
5.3. Caracterização das amostras de glicerina pré-purificadas	53

5.4. Ensaio utilizando as resinas de troca iônica – Processo de purificação	55
5.5. Caracterização da glicerina purificada.....	60
5.6. Determinação da viscosidade.....	62
6. CONCLUSÃO	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de pesquisas vem sendo conduzidas a fim de desenvolver novos recursos de energia renovável e sustentável que possam ser utilizados como um substituto para o petróleo (GWI et al., 2009), uma vez que grande parte de toda a energia consumida no mundo provém do mesmo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro (FERRARI et al., 2005).

O biodiesel, derivado de uma variedade de óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais (GWI et al., 2009), é uma fonte alternativa em substituição ao óleo diesel derivado do petróleo. É um combustível biodegradável, não tóxico, produzido a partir de fontes de energia renováveis (KOC, 2009), é útil na reciclagem de CO₂ em períodos curtos (GWI et al, 2009), sendo menos prejudicial ao ambiente (KOC, 2009).

A utilização de óleos vegetais e gorduras animais residuais ou óleos usados em processos de fritura, tem sido estudada para sua aplicação na produção de biodiesel, pois esses materiais, se não descartados corretamente, apresentam risco de poluição ambiental (SILVA, 2008). A reciclagem de resíduos de frituras ganha, atualmente, projeção na investigação científica no Brasil, tendo como principais resultados a proposição de metodologias de conversão em biocombustíveis (BARROS et al., 2008).

Devido aos incentivos governamentais que impulsiona a produção de biodiesel, tal combustível vem sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a este acelerado crescimento, é o destino do glicerol excedente, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados cerca de 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel. Neste contexto, teme-se que o excesso de glicerina produzida, a qual provoca um elevado nível de poluição, possa ser descartada de maneira irresponsável no ambiente (COSTA, 2010).

A glicerina é um subproduto cuja venda como grau USP (United States Pharmacopeia), 99,5% de glicerol, ou até mesmo grau técnico, 96%, geram importantes ganhos para a indústria de biodiesel. No entanto, existe crescente preocupação com a problemática da assimilação da grande quantidade de glicerina pelo mercado mundial, que em excesso necessita ser queimada, e a queima parcial de glicerina gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno (SÁ, 2011).

Com o aumento gradual da adição de biodiesel ao diesel, conforme a programação definida em âmbito federal serão introduzidas cerca de 80 mil toneladas de glicerina por ano no mercado brasileiro. Hoje essa faixa é de 30 mil toneladas por ano prevendo-se para 2013 um excedente de 150 mil toneladas por ano de glicerina, sendo necessário encontrar novas opções de aplicação para o glicerol e seus derivados (SOARES, 2006).

A glicerina apresenta-se como um líquido claro, incolor, viscoso, de sabor doce que apresenta propriedade higroscópica a temperaturas acima de seu ponto de fusão. O termo “glicerol” aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol, e o termo “glicerina” aplica-se aos produtos comerciais purificados normalmente contendo mais de 95% de glicerol. Eles diferem em seu nível de glicerol e em outras características, tais como odor, cor e traços de impurezas. O glicerol ocorre de forma combinada em todas as gorduras e óleos vegetais e gorduras animais na forma de triacilgliceróis, raramente é encontrado na forma livre nestas gorduras (KNOTHE, 2006).

A glicerina quando é obtida a partir da reação de transesterificação, precisa ser purificada, sendo as principais impurezas o catalisador, álcool (etanol ou metanol), ácido graxos, óleo residual, ésteres, água, sabões e sais, que conferem um baixo valor à glicerina (COSTA, 2010). Estas impurezas dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel. A glicerina bruta vegetal apresenta cerca de 30% de impureza, o que evidencia a necessidade de purificá-la, a fim de viabilizar seu emprego no setor industrial (FERREIRA, 2009).

A glicerina é normalmente usada na preparação de diversos produtos tais como medicamentos, onde é mais utilizada, cosméticos, alimentos, bebidas, tabaco, resinas alquílicas, polímeros e explosivos, todavia o seu uso é condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%. A glicerina bruta, com aproximadamente 80% de pureza, é empregada em processos de fabricação de sabão, já a glicerina empregada na produção de alimentos, medicamentos e cosméticos exige um grau de pureza mínima de 99,5%. Existem poucos estudos sobre a purificação da glicerina vegetal bruta, trazendo a necessidade de desenvolvimento de rotas de purificação em função do tipo de transesterificação, dos parâmetros físicos e da qualidade da glicerina bruta gerada (KNOTHE, 2006).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Purificar da glicerina bruta obtida a partir da produção de biodiesel de óleos residuais de fritura.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar os óleos utilizados como matérias primas;
- Realizar reações de transesterificação para obtenção do biodiesel e da glicerina;
- Realizar as etapas de pré-purificação da glicerina bruta;
- Caracterizar a glicerina pré-purificada;
- Realizar o tratamento da glicerina pré-purificada com resinas de troca iônica;
- Caracterizar a glicerina purificada.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. O Biodiesel

As mudanças climáticas e o aquecimento global vêm causando um aumento na demanda por fontes renováveis de energia, que possam substituir combustíveis derivados do petróleo (MOTA et al., 2009). O petróleo tem sido fundamental para o desenvolvimento da sociedade atual no que se refere à geração de energia, mas apesar do intenso crescimento econômico e social proporcionado pelo petróleo existem riscos associados à sua utilização, já que se trata de uma fonte não renovável de energia, sujeita ao esgotamento com o tempo e altos índices de poluição (BORDIN, 2010).

A limitação ao uso de combustíveis fósseis não se dá somente pelo esgotamento das reservas de petróleo, mas também pela capacidade do planeta absorver os gases gerados pela combustão, sendo que o transporte é um dos principais responsáveis pela emissão de poluentes na atmosfera. Uma das alternativas para minimizar este problema são os biocombustíveis, por serem originários da biomassa, eles contribuem para o fechamento do ciclo do carbono na atmosfera e por isto são considerados renováveis, já que o CO₂ emitido durante a queima é reabsorvido pelas plantas, causando um impacto menor no aquecimento do planeta, quando comparados com combustíveis fósseis (MOTA et al., 2009).

O Brasil vem se destacando na produção mundial de biocombustíveis, estando em crescente desenvolvimento (DIAS, 2010). A lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, definindo o percentual mínimo da mistura do biodiesel no petrodiesel, que é de 2 % a partir de 2008 e de 5 % a partir de 2013 (PITT, 2010).

Para a produção de biodiesel há uma ampla variedade de oleaginosas como a soja, a canola, o girassol, entre outras, destacando também a produção a partir de gorduras animais (DIAS, 2010) e óleos de frituras usados. A utilização de óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados em processos de fritura, tem sido bastante estudada, pois esses materiais apresentam risco de poluição ambiental (SILVA, 2008). A reciclagem de resíduos de frituras ganha, atualmente, projeção na investigação científica no Brasil, tendo como principais resultados a proposição de metodologias de conversão em biocombustível (BARROS et al., 2008).

Os biocombustíveis apresentam vantagens como não possuírem enxofre em sua composição, não serem tóxicos e serem derivados de biomassa renovável. O Brasil é um dos pioneiros no uso deste tipo de combustível já utilizando o álcool etílico, produzido a partir da fermentação da cana, desde a década de 1970 (MOTA et al., 2009). Mas além do etanol outro representante da classe dos biocombustíveis é o biodiesel que pode ser obtido a partir da reação de transesterificação (Figura 1) de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool (etanol ou metanol) (COSTENARO, 2009), sendo o processo mais utilizado (KNOTHE, et al., 2006). Esta reação tem como produtos além dos ésteres metílicos ou etílicos, uma molécula de glicerol, que é um co-produto da reação.

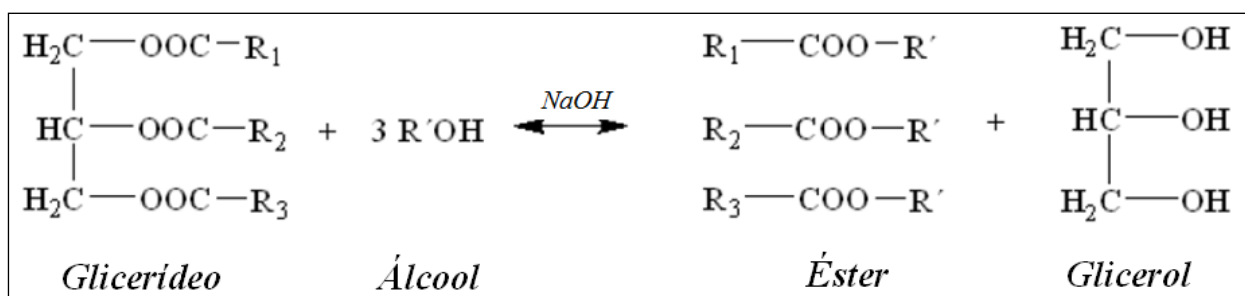


Figura 1: Reação de Transesterificação (COSTENARO, 2009).

O resíduo de glicerina resultante do processo de transesterificação do biodiesel possui geralmente baixo grau de pureza, que varia conforme os métodos de conversão, tipo de álcool, catalisador utilizado e principalmente tipo de matéria prima. A glicerina resultante do processo incorpora o excesso de álcool, resíduos de catalisador e sabões, tornando-se um produto de baixo valor comercial e com aplicações restritas, geralmente sendo descartado como resíduo em aterros sanitários (BARROS, 2008; GERPEN, 2005 e WOLFSON et al., 2009).

Devido aos inúmeros incentivos governamentais que impulsionam a produção de biodiesel, tal combustível está sendo produzido largamente, e um fator preocupante frente a este acelerado crescimento, é o destino do glicerol excedente, já que para cada tonelada de biodiesel obtido são gerados 100 kg de glicerol, provocando efeitos adversos à economia do biodiesel (BOWKER et al., 2008). Portanto, há necessidade do desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para o aproveitamento da glicerina gerada na produção de biodiesel.

Todos os co-produtos gerados com a produção do biodiesel podem ser reutilizados, pois reduzem os impactos ambientais e maximizam os resultados da energia aplicada. Estes co-produtos podem agregar valor e constituir outras fontes de renda importantes para os produtores agrícolas e industriais, podendo consistir num fator para viabilizar a produção do biodiesel (QUINTELLA et al., 2009).

3.2. A Glicerina

O glicerol é um álcool que se apresenta na forma de líquido incolor, viscoso, de sabor doce e higroscópico a temperaturas acima de seu ponto de fusão, e é denominado, segundo a IUPAC por 1,2,3-propanotriol (KNOTHE, 2006 e PITT, 2010) Foi descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1779, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva, naquela época ele chamou de “o doce princípio das gorduras” (MARTINS, 2009). É encontrado em formas combinadas, como glicerídeos em óleos vegetais e gorduras animais, e raramente é encontrado no estado livre. Geralmente é recuperado como um co-produto da saponificação ou da esterificação destes compostos graxos. O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro 1,2,3-propanotriol e o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol (KNOTHE, 2006).

Até 1949, a glicerina era obtida de óleos e gorduras (KNOTHE, 2006), podendo ser produzida comercialmente por fermentação microbiana ou sínteses químicas de produtos petroquímicos (SILVA et al., 2009) como pela síntese do propeno (KNOTHE, 2006). Pode ser obtida, por outro lado, da produção de sabões ou como subproduto de hidrólise de gorduras (SILVA et al., 2009). A produção de glicerina sintética teve seu pico nas décadas 60 e 70 quando representava quase 60% do mercado (APPLEBY, 2006), mas como a disponibilidade de glicerina natural aumentou, devido à grande produção de biodiesel (SILVA et al., 2009) muitos produtores de glicerina sintética fecharam suas fábricas, sendo que hoje a glicerina sintética representa menos de 10% da produção global (KNOTHE, 2006).

A produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais gera uma grande quantidade de glicerina como subproduto, na proporção 1 mol de glicerol para cada 3 mols de ésteres (biodiesel) (PITT, 2010). Esta quantidade de glicerina

corresponde a aproximadamente 10% do volume de biodiesel produzido (MARTINS, 2009). O Brasil produziu, em 2008, cerca de 100 mil toneladas de glicerina (ALVES, 2010), e com o aumento gradual da adição de biodiesel ao diesel, serão colocadas cerca de 80 mil toneladas de glicerina por ano no mercado brasileiro, prevendo-se para 2013 um aumento de 150 mil toneladas por ano de glicerina (SOARES, 2006).

Esse excesso de glicerina produzida gera preocupações, pois pode ser descartada de maneira incorreta no meio ambiente, pois ainda não há definida na Política Nacional de Biodiesel uma alternativa para absorver este elevado volume excedente, além disso, os mercados tradicionais do glicerol (indústria de cosméticos, de resinas, farmacêutica, têxtil, alimentícia) têm uma capacidade limitada de absorção de quantidades maiores do produto. Diante desta realidade, estão sendo desenvolvidas pesquisas voltadas à utilização deste volume excedente de glicerol (GONÇALVES et al., 2009).

Em todos os processos de transesterificação que são utilizados para a conversão dos ésteres metílicos ou etílicos há o risco da presença de glicerol no produto final, seja na forma livre ou combinada. A forma livre se dá através da transesterificação total dos triacilgliceróis e que eventualmente não consiga ser separada ou isolada dos ésteres formados, enquanto que a forma combinada apresenta o glicerol ligado a monoacil, diacil ou mesmo triacilgliceróis que não tenham obtido êxito durante a transesterificação. Tais resíduos diminuem o valor comercial do biodiesel, pois a sua presença no processo de combustão geram resíduos nas partes internas do motor como bicos injetores e válvulas, diminuindo seu desempenho (FOGLIA et al., 2004).

A glicerina bruta pode ser purificada, mas, se a uma quantidade expressiva dessa matéria prima for purificada e lançada no mercado, seu preço cairá significativamente e perderá boa parte de seu potencial para contribuir economicamente para viabilizar o biodiesel, além de poder desestabilizar o mercado da glicerina. Assim, tornam-se mais interessantes as aplicações com baixo custo preparativo (QUINTELLA et al., 2009).

A glicerina purificada, com aproximadamente 99% de glicerol, é uma matéria prima de alto valor, pois pode ser empregada em uma ampla variedade de produtos como cosméticos, fármacos, indústria têxtil, tintas, alimentos, entre outros, todavia seu uso depende do seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95%. A glicerina bruta, resultante do processo de produção de biodiesel, apresenta cerca de

30% de impurezas, e são necessários complexos processos para que essa matéria prima alcance tal grau de pureza visando aplicação industrial. Essas impurezas dependem da natureza das oleaginosas e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel (FERREIRA, 2009).

3.3. Processos de Purificação

Para ser comercializada, a glicerina obtida pela reação de transesterificação deve passar por um processo de refino, que geralmente é realizado por destilação em seguida por tratamento com carvão ativo. Em alguns casos o refino é realizado por processos de troca iônica (CONSTENARO, 2009).

3.3.1. Método Convencional – Destilação

A destilação é uma operação de separação que consiste na produção de vapores através da adição de calor a uma corrente alimentada ao processo, na qual a separação é baseada na diferença de volatilidades entre os componentes da mistura a ser separada (BRITO, 2010).

Durante o refino da glicerina, os contaminantes como ácidos graxos, sais, água, sabões, ésteres e álcool, devem ser primeiramente separados, em uma etapa de pré-purificação. Na produção do biodiesel por catálise básica, boa parte da solução cáustica e do excesso de álcool usado no processo de biodiesel acumula-se na glicerina bruta, junto com o sabão formado quando os ácidos graxos livres são neutralizados pelo excesso de álcali. A esta parte glicérica podem ser adicionadas soluções ácidas para remoção de traços de catalisador e de sabões, que conseqüentemente são convertidos a ácidos graxos livres (QUINTELLA et al., 2009). O produto resultante desta primeira etapa de purificação é denominado glicerina pré-purificada ou glicerina loira.

A destilação da glicerina deve ser feita à alto vácuo absoluto de 0,600 a 1,330 kPa absoluto. A temperatura utilizada não deve ultrapassar 204°C, a fim de prevenir a polimerização e a decomposição da glicerina em acroleína (FERREIRA, 2009). Sob condições neutras ou alcalinas o glicerol pode ser aquecido a 275°C sem formação de acroleína, já na presença de pequenas quantidades de ácido mineral forte, o odor de

acroleína é levemente perceptível, sendo que a 160°C, e a 200°C a formação de acroleína é vigorosa (CONSTENARO, 2009).

O produto resultante da destilação deve ser límpido e transparente, denominado “glicerina destilada”. O produto residual da destilação da glicerina loira pode ser denominado glicerina residual, que representa de 10 a 15% da glicerina loira inicial (CONSTENARO, 2009).

3.3.2. Método da Troca Iônica

O método de purificação por troca iônica vem recebendo grande aceitação por sua simplicidade nas operações e baixo consumo de energia. Este método é possível pela viabilidade de resinas de troca iônica, e é apropriado para o refino de glicerina obtida da hidrólise ou da transesterificação de triglicerídeos (GERVAJIO, 2005).

As resinas de troca iônica são definidas como polímeros de alta massa molar, contendo grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina sem os grupos iônicos afixados é considerada uma resina de adsorção. A classificação dos diferentes tipos de trocadores depende do material com que é obtida a matriz das resinas, dos grupos funcionais fixados à matriz e da estrutura da resina. Com isso, pode-se dizer que existem três tipos básicos de resinas, segundo os grupos iônicos funcionais fixados à matriz (CREN, 2009):

- Aniônicas, fortes e fracas;
- Catiônicas, fortes e fracas;
- Resinas de adsorção poliméricas.

A terminação forte e fraca para a classificação das resinas é uma referência à força que o grupo iônico afixado tem de se dissociar completamente ou não. Resinas catiônicas fortes, geralmente são as que contêm grupos de ácido sulfônico ligado à matriz como grupo ativo e as fracas são as que contêm grupos carboxílicos, ou fosfóricos, ligados à matriz (KUNIN e MYERS, 1952; HELFFERICH, 1962; HIESTER et al., 1963).

A purificação por troca iônica envolve a passagem do material filtrado através de sucessivos leitos de cátion forte e ânion fraco, e uma mistura de leitos de resinas de cátion forte e ânion fraco. A unidade de troca iônica opera eficientemente com soluções

diluídas a uma concentração de aproximadamente 30% a temperatura ambiente ou 40% a 80°C. A glicerina deve ser alimentada livre de turbidez e de materiais coloidais.

A passagem através das resinas elimina sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor, entre outras impurezas minerais presentes. A concentração subsequente da solução de glicerina purificada se dá pela evaporação do solvente (GERVAJIO, 2005).

A glicerina bruta proveniente de catálise básica com NaOH, KOH ou NaOCH₃ apresenta desvantagens, pois os ácidos graxos livres consomem o catalisador na sua reação de neutralização, gerando sabões que dificultam a purificação da glicerina crua. A sua remoção por troca iônica aumenta o preço e reduz a eficiência da reciclagem do álcool e da produção da glicerina (QUINTELLA, 2009).

O fato de a troca iônica ser um processo reversível é uma das principais vantagens do uso destas resinas. Estas podem ser regeneradas com uma solução contendo o íon inicialmente presente no sólido. A presença do íon irá reverter à reação de equilíbrio, restaurando a resina para a sua condição inicial (HIESTER et al., 1963).

3.3.3. Método Convencional versus Método de Troca Iônica

A purificação por destilação consome mais energia, mas a flexibilidade é maior. Já a purificação da glicerina por troca iônica tem baixo consumo de energia e poucas etapas com operações mais simples (QUINTELLA, 2009), mas não pode ser utilizada para glicerina com altos teores de sais, pois saturam rapidamente a resina (CONSTENARO, 2009). No entanto, a água, que é utilizada como solvente para a solução de glicerina, não deve ter cloro, pois é prejudicial para as resinas de troca iônica (QUINTELLA, 2009).

3.4. Aplicações da glicerina

A glicerina purificada (grau USP) tem grande aplicação em vários setores industriais como no de cosméticos, higiene pessoal, alimentos, medicamentos, fumo (MOTA et al., 2009), têxtil (SÁ, 2011), entre outros.

Na indústria farmacêutica a glicerina é empregada em medicamentos contra tosse e analgésicos, em soluções de glicerol-fenol, para tratamento de ouvido e em

culturas bacteriológicas. Seus derivados são utilizados em tranquilizantes, a nitroglicerina, por exemplo, é um vasodilatador para espasmos coronários (KNOTHE, 2006), devido à sua viscosidade é também muito utilizado na fabricação de xaropes, (PITT, 2010).

Em cosméticos, por não ser tóxica, não ser irritante, não apresenta cheiro e sabor, a glicerina é muito utilizada em cremes e loções para pele, loções pós-barba, desodorantes, batons, maquiagem, entre outros (FERREIRA, 2009). É utilizada na fabricação de cremes dentais, pois mantém a viscosidade, a cremosidade além de conferir-lhe brilho (KNOTHE, 2006).

Na indústria têxtil, a glicerina é empregada como amaciante de fibras (PITT, 2010), fios e tecidos e na lubrificação durante o processamento de fibras na malharia e tecelagem (FERREIRA, 2009). Na indústria de papel é incorporada na composição de papéis especiais conferindo-lhes maior maleabilidade e tenacidade. Ainda pode ser aplicada na formulação de tintas e resinas, como agente anticongelante (FERREIRA, 2009 e PITT, 2010).

A glicerina constitui uma fonte de matéria-prima para produtos de alto valor agregado, como polímeros, obtidos através de conversão química ou bioquímica (rotas fermentativas), aditivos para combustíveis, como ésteres e éteres de glicerina, antibióticos, analgésicos e leishmanicidas (KARINEN e KRAUZE, 2006 e YAZDANI E GONZALEZ, 2007). O glicerol pode ser usado como combustível, ou para desenvolver novos componentes químicos. Por isso têm sido desenvolvidos estudos de esterificação com álcool ou alquenos, de modo a produzir componentes ramificados, com oxigênio, para uso em combustíveis ou solventes, por exemplo, ou ainda para substituir carboidratos tradicionais como a sucrose, glucose e amido em processos de fermentação industrial, uma vez que muitos microrganismos podem utilizar o glicerol como fonte de carbono (KARINEM e KRAUSE, 2006).

A glicerina também é muito empregada na produção do tabaco, sendo utilizada como solução de cobertura, que é pulverizada sobre as folhas do tabaco antes que elas sejam cortadas e embaladas. É aplicado, em uma média de aproximadamente de 20%, juntamente com aromatizantes, para evitar que as folhas do tabaco se ressequem ou esmigalhem-se durante seu processamento. O glicerol permanece no tabaco, e ajuda a reter a umidade evitando que ele seque, influenciando o desempenho na queima. É utilizado também em tabaco para mascar para conferir suavidade e evitar desidratação e como plastificante em cigarros de papel (KNOTHE, 2006).

Na indústria alimentícia a glicerina é utilizada como umectante e suavizante para bolos, doces e sorvetes, é utilizada como solvente e agregador de consistência em flavorizantes e corantes, usado também na conservação de bebidas e alimentos como refrigerantes, balas, pastas de queijo e carne e ração animal seca. É utilizada na produção de mono, di, ou triglicerídeos para uso em emulsificantes e em misturas anticongelantes, podendo ser um suplemento seguro ao alimento (FERREIRA, 2009). Serve como lubrificante em equipamentos das indústrias alimentícias (PITT, 2010), em lugares onde óleos não seriam recomendados, como em compressores de oxigênio, bombas e extrusores, pois é mais resistente à oxidação do que óleos minerais (APPLEBY, 2006).

A glicerina é perfeitamente aplicável em embalagens de carnes e tipos especiais de papel, como o laminado e os impermeáveis, que precisam de plastificantes para ter flexibilidade e resistência, sendo absorvida por eles e não cristaliza ou volatiliza rapidamente (KNOTHE, 2006).

Outra alternativa para aplicação da glicerina é a sua utilização na alimentação de animais como bovinos, suínos e aves como frangos. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, a glicerina bruta pode ser utilizada na alimentação animal como ingrediente de rações, e deve conter no máximo 150 ppm de metanol, 12% de umidade e no mínimo 80% de glicerol (SILVA, 2010).

A glicerina pode ser um componente importante na manufatura de espumas flexíveis e na produção de polímeros como o poliglicerol, que são adicionados em margarinas (FERREIRA, 2009). Pode ainda ser hidrogenado para a produção do propilenoglicol e 1,3-propanodiol, componente com alto valor químico na síntese de poliésteres (PITT, 2010). A glicerina também apresenta aplicação também na indústria elétrica e eletrônica para produção de eletrólitos, que são utilizados em rádios e em lâmpadas de neon e em processos de eletrodeposição e tratamento dos metais (FERREIRA, 2009). Alguns estudos foram desenvolvidos para utilização do glicerol na produção de acrilatos, aditivos oxigenados para gasolina, plastificante para PVC, e outros polímeros e aditivos para fluidos para perfuração (MOTA, et al., 2009).

Freitas e colaboradores, 2009, estudaram a transformação, por síntese enzimática, da glicerina em monolaurina, que é monoglicerídeo produzido a partir de óleos láuricos. Como agente antimicrobiano, a monolaurina possui a capacidade de desestabilizar a camada lipídica de algumas bactérias impedindo, assim, uma

proliferação bacteriana. A monolaurina apresenta ação antifúngica e antiviral, (FREITAS, 2009).

A superprodução mundial de glicerina criada como co-produto do processo de produção de biodiesel está levando as plantas industriais tradicionais de produção de glicerina ao fechamento e a abertura de outras plantas que a usam como matéria-prima. Portanto, há a necessidade do desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para o aproveitamento da glicerina gerada na produção de biodiesel (ALVES, 2010), dessa forma, deve ser dado um destino adequado e com agregação de valor à glicerina gerada, caso contrário este subproduto pode comprometer a economicidade de qualquer processo de produção de biodiesel. No momento atual ainda não se conhecem aplicações em larga escala que permitam a absorção de toda a glicerina gerada nas usinas de biodiesel (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do laboratório de química analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *Câmpus Apucarana*. São descritas as metodologias de obtenção do biodiesel, a metodologia de purificação da glicerina produzida, montagem do aparato experimental, bem como as análises do óleo utilizado como matéria prima e de pureza da glicerina.

4.1. Caracterização do óleo

4.1.1. Pré-tratamento do óleo

Inicialmente o óleo utilizado para produção do biodiesel passou por um pré-tratamento que consistiu em uma filtração para remoção de sólidos (Figura 2) e tratamento com sulfato de sódio (Na_2SO_4) para remoção da umidade. Esse procedimento não foi realizado para a amostra de óleo de soja novo. As análises realizadas na etapa de caracterização do óleo foram feitas em quatro repetições.



Figura 2: Filtração do óleo para remoção dos sólidos.

4.1.2. Verificação da acidez

Titulou-se em duplicata cerca de $0,1000\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ das amostras de óleo dissolvidos em 10mL de etanol anidro, com solução de hidróxido de potássio 0,01mol/L, padronizada com solução padrão de biftalato de potássio e 2 gotas de fenolftaleína a 1% como indicador, realizando-se também um branco de etanol anidro. Os valores de acidez foram calculados pela Equação 1 (ANP, 2004).

$$A = \frac{V * f}{m} * 5,61 \quad (1)$$

Onde:

A = índice de acidez

V = volume da solução padrão de KOH gasto na titulação (mL)

f = fator de correção da solução padrão de KOH - $f = \frac{C_{KOHreal}}{C_{KOHideal(001)}}$

m = massa de amostra (g)

4.1.3. Determinação do índice de Peróxido:

Em um erlenmeyer de 250mL foi aferido, aproximadamente $5,0\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ da amostra de óleo, em seguida adicionou-se 30,0mL da mistura Clorofórmio/Ácido acético (3:2 v/v) e agitou-se para dissolução. Em seguida adicionou-se 0,5mL de solução saturada de iodeto de potássio (KI), homogeneizou-se, e deixou ao abrigo da luz e com tampa por aproximadamente 1 minuto, para que não houvesse perda no iodo (I_2) formado. Depois se acrescentou 30mL de água destilada, em seguida titulou-se com solução 0,01mol/L de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), até o aparecimento da coloração amarela, logo após adicionou-se 0,5mL de solução indicadora de amido solúvel 1%, que apresentou a coloração azulada. Após o preparo da amostra, terminou-se a titulação até ficar incolor. Para preparação do branco realizou-se os mesmos procedimentos, sem a adição da amostra. O valor de índice de peróxido foi calculado pela Equação 2 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

$$IP = (A - B) \cdot N \cdot f \cdot 1000 / m \quad (2)$$

Onde:

IP = índice de peróxido (meqO₂/kg amostra)

A = volume (mL) de Na₂S₂O₃ na amostra

B = volume (mL) de Na₂S₂O₃ no branco

N = Normalidade da solução de Na₂S₂O₃ (eq/L)

$$f = \text{fator de correção do Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - f = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{real}}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{ideal}(001)}}$$

m = massa da amostra (g)

4.1.4. Determinação do índice de saponificação

Em um balão de fundo chato de capacidade 100mL, foi pesado aproximadamente 0,5 g de amostra, em seguida adicionou-se 30mL de solução de potassa alcoólica (excesso). Logo após deixou-se ferver por 1 hora e 30 min. em refluxo (Figura 3). Depois desse tempo esperou-se o completo resfriamento. As amostras foram tituladas com solução padronizada de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. Para preparo de 250mL de solução de potassa alcoólica foram utilizados 25g de hidróxido de potássio (KOH), que foram dissolvidos em 12,5 mL de água destilada, em seguida completou-se o volume de 250mL com etanol. Os valores para o índice de saponificação foram calculados pela Equação 3 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).



Figura 3: Determinação de Índice de Saponificação.

$$IS = \frac{(B-S) \times (N)}{\omega} \times 56,1 \quad (3)$$

Onde:

B = volume (mL) de HCl, 0,5N, para o branco

S = volume (mL) de HCl, 0,5N, para a amostra

N = concentração do HCl (mol/L)

ω = massa da amostra (g)

4.1.5. Determinação do índice de iodo (Método de Wijs)

Primeiramente pesou-se, em um erlenmeyer de 500mL, cerca de 0,5000g da amostra de óleo que foi dissolvida em 20,0 mL de hexano, em seguida foi adicionado, com pipeta volumétrica, 20,0mL do reagente de Wijs, o conteúdo foi cuidadosamente agitado tampado e colocado em estufa ao abrigo da luz, por 1 hora a 25°C. Após o tempo adicionou-se 20mL de iodeto de potássio (KI) 15% m/v e 100mL de água destilada (Figura 4).

A amostra foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), previamente padronizado com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), utilizando-se uma solução de amido solúvel 0,5% m/v como indicador. Os valores de índice de iodo foram calculados pela Equação 4 (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).



Figura 4: Amostras após a adição do iodeto de potássio e da água destilada.

$$I = \frac{(V_B - V_A) \times M \times 12,68}{m} \quad (4)$$

Onde:

I = índice de iodo

V_B = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco

V_A = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra

M = concentração (mol/L) do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

m = massa de amostra (g)

4.1.6. Análise da viscosidade das amostras de óleo.

Para análise da viscosidade foi utilizado um viscosímetro rotativo micro processado da marca QUIMIS, modelo Q-860M21. As amostras de óleo foram colocadas no aquecedor, previamente ligado a fonte, até o volume de 300mL, em seguida o sistema de aquecimento foi acomodado dentro de uma caixa térmica, para melhor isolamento. O *spindle* do aparelho, juntamente com o sensor de temperatura e o arco de estabilização do viscosímetro foram imersos nas amostras de óleo. A fonte foi ligada a uma ddp de 12 volts e iniciou-se o aquecimento. No momento em que o sistema atingiu a temperatura de 40°C, efetuou-se a medida da viscosidade (Figura 5), segundo a norma ASTM D445 (2006).



Figura 5: Determinação da viscosidade a 40°C - norma ASTM D445 (2006).

4.1.7. Determinação do teor de cinzas sulfatadas

Segundo a metodologia descrita por Ferreira (2009), primeiramente o cadinho foi aquecido em mufla a 552°C e resfriado em um dessecador, depois foi pesado com precisão de 0,0001g. Em seguida foram pesados cerca de 5,0 g de amostra de óleo no cadinho previamente tarado. Já com a amostra foram aquecidos lentamente em chapa de aquecimento, de tal modo que a amostra queimou e restou apenas um resíduo escuro (Figura 6). O cadinho foi então, colocado na mufla e incinerado a 550°C por uma hora. Após esse tempo o cadinho foi retirado da mufla e colocado em um dessecador para esfriar e em seguida foi pesado com precisão de 0,0001g. Novamente foi colocado na mufla e aquecido até a temperatura de incineração ser alcançada, por um tempo de 15 minutos. Após atingir o tempo estimado, foi retirado da mufla, resfriado em dessecador e pesado novamente (FERREIRA, 2009). O teor de cinzas pode ser calculado pela Equação 5:

$$W = [(g_2 - g_1) / M] \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

W = teor de cinzas (g/100g amostra)

g_2 = massa (g) do cadinho contendo as cinzas;

g_1 = massa (g) do cadinho vazio;

M = massa (g) da amostra.



Figura 6: Resíduo nos cadinhos após a queima na chapa de aquecimento.

4.2. Preparo do biodiesel

Foi utilizado um reator simples, (Figura 7), para o desenvolvimento das reações, todas com massa de óleo de 500 g em sistema aberto, um Becker de 1000mL, em agitador mecânico, com rotação em torno de 800 rpm, com sistema de aquecimento analógico, onde a temperatura do óleo era estabilizada em $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ sob agitação com auxílio de um termômetro de mercúrio (- 10 a 110°C) (KISS et al., 2006). Foram preparadas amostras de biodiesel de óleo de soja novo, óleo de soja usado, óleo de frango e óleo animal (mistura de óleo bovino e suíno).



Figura 7: Sistema de preparo das amostras de biodiesel.

Paralelamente ao aquecimento do óleo prepararam-se os reativos, utilizando metanol da seguinte maneira: mediu-se 300mL de metanol em uma proveta, em uma balança analítica aferiu-se $5,50 \pm 0,0010\text{g}$ de hidróxido de sódio (NaOH) que foi dissolvido em metanol, na temperatura de 55°C , para que não houvesse desequilíbrio térmico no momento da mistura dos reagentes.

O desenvolvimento da reação ocorreu após o preparo dos reativos, o metanol com o catalisador dissolvido eram cuidadosamente adicionados ao óleo, previamente aquecido, sob agitação, onde permaneciam por 20 minutos, monitorando-se a temperatura sempre em torno de 60°C . Após o respectivo tempo de reação, o conteúdo do reator era rapidamente transferido para um funil de decantação (Figura 8), onde permanecia em repouso por 24 horas para completa decantação da glicerina e isolamento das fases.



Figura 8: Separação do biodiesel (fase superior) da glicerina bruta (fase inferior).

4.3. Pré-purificação da glicerina bruta

A maioria das impurezas contidas na glicerina é originada de ácidos graxos produzidos por processos de decomposição do óleo neutro. Alguns ácidos graxos voláteis se associam com bases utilizadas na transesterificação, formando sais solúveis que diminuem a qualidade da glicerina bruta (FERREIRA, 2009). Com base nisso uma pré-purificação, foi fundamental para início dos trabalhos.

4.3.1. Lavagem com solvente

Após a separação da glicerina do biodiesel, ela foi pesada e transferida para um funil de decantação onde foram adicionados cerca de 30mL de hexano, o funil foi tampado e agitado. Logo após a mistura permaneceu em repouso para separação das fases (Figura 9). Esta etapa visou à extração de resíduos de ésteres e óleos que estavam presentes na glicerina, dificultando o processo de neutralização. Após a separação das fases o hexano foi recuperado por rotaevaporação, e o resíduo de ésteres e óleo foi pesado.



Figura 9: Separação de fases do hexano (superior) e da glicerina bruta (inferior).

4.3.2. Acidificação

Primeiramente a glicerina bruta foi pesada, em seguida foi aquecida a 60°C, visto que é muito viscosa a temperatura ambiente, em seguida foi titulada, lentamente, com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 6N até pH 4, utilizando fita indicadora de pH para controle (Figura 10). A operação foi realizada a temperatura constante de 60°C para assegurar a reação completa (FERREIRA, 2009). O ácido sulfúrico reage com os sabões presentes na glicerina formando ácidos graxos livres (Figura 11). A glicerina deposita-se na fase inferior e os ácidos graxos na fase superior, podendo desta forma ser separados (CONSTENARO, 2009).

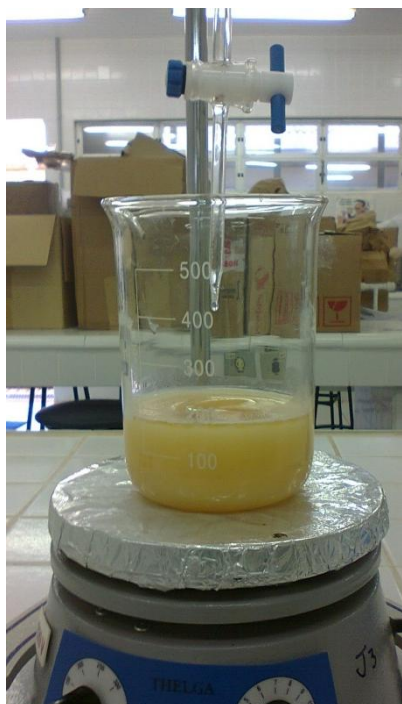


Figura 10: Acidificação da glicerina bruta.

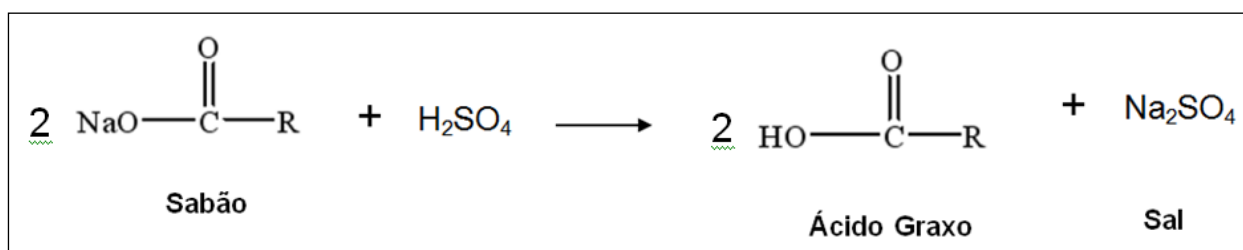


Figura 11: Reação do ácido sulfúrico com o sabão presente na glicerina bruta, que ocorre durante o processo de acidificação (COSTENARO, 2009).

4.3.3. Separação

Após o término da acidificação transferiu-se o conteúdo do Becker para um funil de decantação e esperou-se a completa separação das fases (Figura 12). A fase superior é composta por ácidos graxos, a fase intermediária é composta por glicerina, água e resíduos de metanol e a fase mais densa é composta por sais, que foi separada e centrifugada.



Figura 12: Separação das fases após a acidificação.

4.3.4. Neutralização

A fase intermediária de glicerina foi neutralizada a temperatura ambiente com NaOH 6N até pH entre 6,5 e 7,5 utilizando fitas indicadoras para controle do pH final. Em seguida foi centrifugada para nova separação dos sais formados.

4.3.5. Salting-Outing

Neste processo adicionou-se etanol na proporção 2:1, em relação ao volume de glicerina, em seguida centrifugou-se a mistura para separação do precipitado. O solvente da mistura (etanol) foi removido por rotaevaporação e foi armazenado para posteriormente ser utilizado.

O efeito Salting-outing ou precipitação por anti-solvente se baseia na operação unitária de cristalização, que envolve a separação de uma fase sólida de seu sistema líquido original. Este método é amplamente utilizado nas indústrias farmacêuticas devido ao alto rendimento, pureza e por ser uma operação rápida e simples. No Salting-outing é necessária a supersaturação, que é atingida através da adição de um anti-solvente ou um eletrólito à solução a ser cristalizada. A cristalização pode ocorrer de forma rápida resultando em um grande número de pequenos cristais (CONSTENARO, 2009).

A cristalização pelo efeito Salting-outing é induzida por um solvente orgânico para precipitação de substâncias inorgânicas puras, geralmente utiliza-se como sistema água, sal inorgânico e solvente. A adição de um terceiro componente muda a solubilidade entre o soluto e a solução original, como exemplificado na Figura 13 (COSTENARO, 2009). As forças intermoleculares fracas (como as ligações por pontes de hidrogênio) existentes entre a glicerina e o sulfato de sódio (Na_2SO_4), são quebradas devido à adição do etanol, que é miscível em glicerina em qualquer proporção, tornando o sal inorgânico insolúvel na mistura, resultando em sua precipitação (COSTENARO, 2009).

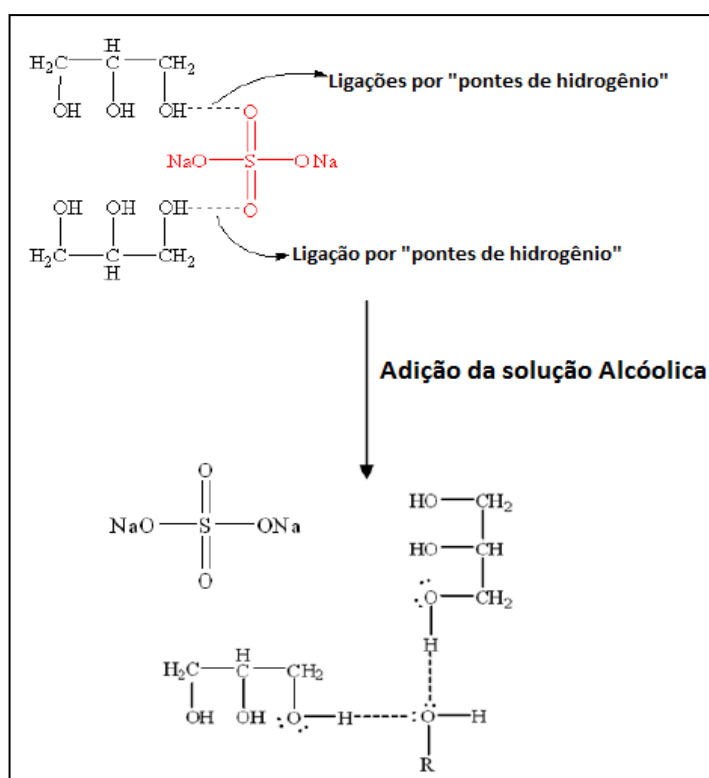


Figura 13: Interações por pontes de hidrogênio entre a glicerina, o etanol e o sal inorgânico (Na_2SO_4) (COSTENARO, 2009).

4.4. Processo de purificação

4.4.1. Tratamento com carvão ativado

Foi utilizado carvão ativado granular da marca VETEC para a remoção de pigmentos, odor, e para adsorver parte dos possíveis íons metálicos presentes. Os ensaios foram realizados em sistema batelada adicionando-se à solução de glicerina cerca de 3g de carvão ativado para cada 50 mL da solução, deixando sob agitação magnética por 1 hora. A remoção do carvão ativado da solução foi feita por filtração a vácuo.

Em seguida o solvente (etanol) das amostras foi recuperado em evaporador rotativo da marca IKA HB 05.06 CN (Figura 14).



Figura 14: Processo de recuperação do solvente em evaporador rotativo.

4.4.2. Ensaio utilizando as resinas de troca iônica - Processo de Purificação

As resinas utilizadas foram Amberlite IRA120 Na (Catiônica) e Amberlite IRA410 Cl (Aniônica), ambas da marca VETEC. Inicialmente as resinas foram ativadas por um tempo de 45 minutos, utilizando-se para resina catiônica, solução HCl 5% e para resina aniônica NaOH 3%. Os ensaios foram realizados passando a solução de glicerina, primeiramente pela resina catiônica e em seguida pela resina aniônica,

avaliando-se seu efeito em cada resina individualmente através da determinação da condutividade elétrica da solução de glicerina, utilizando-se um condutímetro digital marca Tecnopon modelo mCA-150. A norma seguida para determinação da condutividade foi a ASTM D1125 – 95 (2009).

As amostras de glicerina foram diluídas em água destilada a uma concentração de 33% de glicerina pré-purificada. Cada solução de glicerina ficou em contato direto com cada resina, sob agitação constante de 150rpm (Figura 15), durante o tempo pré-estabelecido para cada processo (Figura 15, Figura 176 e Figura 17), para cada resina, à temperatura ambiente. A condutividade da solução foi monitorada a cada 20 minutos para o processo 1 e a cada 10 minutos para os processos 2 e 3, para melhor avaliação do efeito das resinas. Os processos 2 e 3 foram realizados somente com a amostra de glicerina de óleo de soja usado.

O produto final de cada processo foi filtrado a vácuo para separação da solução de glicerina e da resina, em seguida a água (solvente) foi evaporada da solução utilizando-se um evaporador rotativo. O produto resultante da evaporação foi identificado como glicerina purificada.

Após sua utilização, as resinas foram regeneradas com uma solução de NaCl 10%. As resinas ficaram em contato com a solução salina por uma hora sob agitação magnética de 150rpm à temperatura ambiente, podendo ser ativadas para posterior utilização.



Figura 15: Esquema de tratamento do Processo 1.

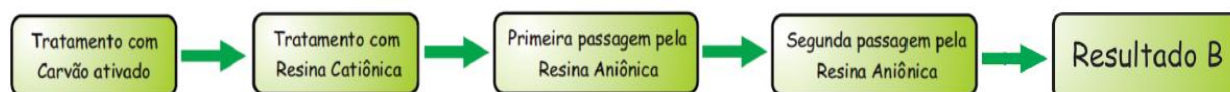


Figura 16: Esquema de tratamento do Processo 2.

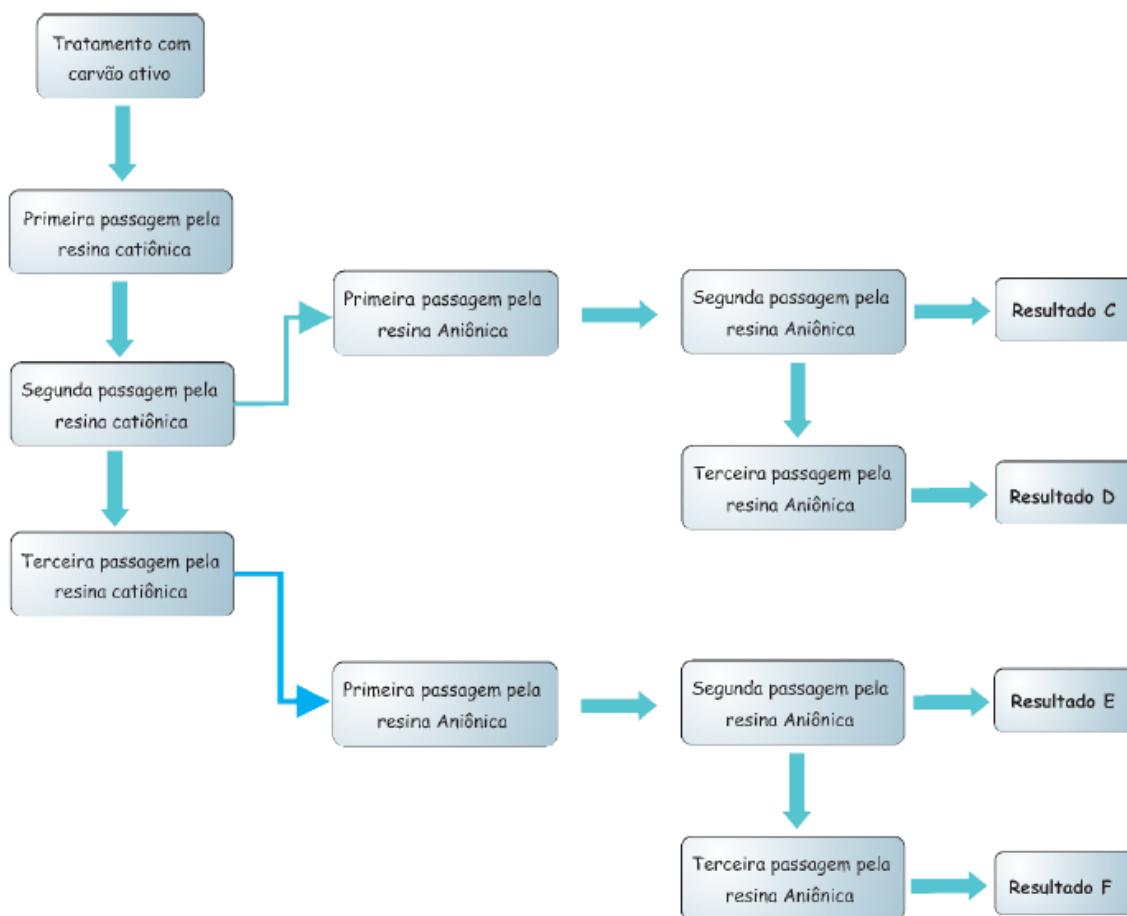


Figura 17: Esquema de tratamento do Processo 3.

4.5. Caracterização da glicerina

4.5.1. Determinação teor de glicerol

A determinação do teor de glicerol foi feita utilizando-se o método do periodato de sódio (NaIO_4). O método consiste na diluição da amostra previamente pesada, aproximadamente 0,1000g, em 5mL de água destilada, adição de 2 a 3 gotas de verde de bromocresol, acidificação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1mol/L, até pH 4, neutralização com hidróxido de sódio (NaOH) 0,05mol/L até o aparecimento da coloração azul e adição de 10mL de periodato de sódio 60g/L. A amostra foi mantida no escuro por 30 minutos em seguida foram adicionados 1mL de etilenoglicol 99,5% e a mesma foi mantida no escuro por mais 20 minutos. Logo após a amostra foi diluída a um volume de 30mL com água destilada e a titulação realizada com hidróxido de sódio

0,125mol/L, sob agitação magnética, com auxílio de um pHmetro para determinação do pH final de titulação, que deve ser de 6,5 para o branco e 8,1 para a amostra (FERREIRA, 2009). O percentual de glicerol foi determinado pela Equação 6:

$$\text{Glicerol (\%m/m)} = [9,209 \cdot N \cdot (V_1 - V_2)] / m \quad (6)$$

Onde:

N = concentração do NaOH (mol/L)

V_1 = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

V_2 = volume de NaOH gasto na titulação do branco (mL)

m = massa de amostra utilizada (g)

4.5.2. Determinação da acidez

Titulou-se em triplicata cerca de 0,1000g \pm 0,1mg de cada amostra de glicerina dissolvidos em 10mL de água destilada, com solução de hidróxido de potássio 0,01mol/L, padronizada com solução padrão de biftalato de potássio 0,02mol/L e 2 gotas de fenolftaleína a 1% como indicador, realizando-se também um branco da água destilada. Os valores de acidez foram calculados pela Equação 1 (ANP, 2004).

4.5.3. Determinação do índice de peróxido

A análise para determinação do índice de peróxido foi realizada como descrito no item 4.1.3.

4.5.4. Determinação do teor de cloreto

Foram titulados, em triplicata, aproximadamente 0,5000g de cada amostra, diluídas em 10mL água destilada, com solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,01mol/L previamente padronizada com solução padrão cloreto de sódio NaCl 0,01mol/L. Foi

adicionado como indicador 1mL de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 5% (m/v) na amostra diluída, em seguida efetuou-se a titulação até o aparecimento da coloração avermelhada, que indica o ponto final da titulação. Foi realizado também um branco da água destilada. Os cálculos para a determinação do teor de cloretos foi utilizada a Equação 7:

$$TC = \frac{V * C * 0,35454 * f}{m} \quad (7)$$

Onde:

TC = teor de cloretos (mg Cl^- /g de Glicerina)

V = volume gasto de $AgNO_3$ (mL)

m = massa da amostra (g)

$$f = \text{fator de correção}, f = \frac{C_{AgNO_3,real}}{C_{AgNO_3,ideal(001)}}$$

4.5.5. Determinação da Alcalinidade

Foram titulados, em triplicata, aproximadamente 0,5000g de cada amostra, diluídas em 10mL água destilada, com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,01mol/L previamente padronizada com solução padrão carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,01mol/L. Foi adicionado como indicador 3 gotas de verde de bromocresol na amostra diluída, em seguida efetuou-se a titulação até o aparecimento da coloração verde, que indica o ponto final da titulação. Foi realizado também um branco da água destilada. Os cálculos para a determinação da alcalinidade foi utilizada a Equação 8:

$$Alc = \frac{V * C * f}{m} \quad (8)$$

Onde:

Alc = alcalinidade (mg $CaCO_3$ /g glicerina)

V = volume gasto de H_2SO_4 (mL)

m = massa amostra (g)

$$f = \text{fator de correção} - f = \frac{C_{H_2SO_4\text{real}}}{C_{H_2SO_4\text{ideal}(001)}}$$

4.5.6. Determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer

A determinação de umidade por Karl Fischer é baseada na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adiciona os íons hidrogênio formados (Figura 18).

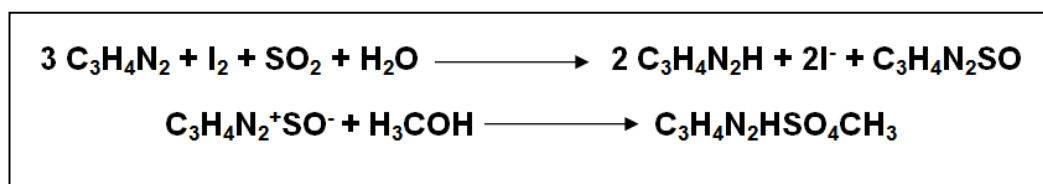


Figura 18: Reação química que ocorre dentro da cela de titulação.

Com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Embora o método não seja universalmente aplicável, as limitações de dosagens diretas podem ser contornadas pelo tratamento preliminar adequado da amostra. Na presença de água, o dióxido de enxofre é oxidado pelo iodo e o ponto final da reação é determinado por bi-amperometria (*dead stop*). Quando não houver mais água na amostra, um excesso de iodo livre age como despolarizador, causando aumento na corrente. O método limita-se aos casos em que a amostra a ser analisada não reaja com os componentes do reagente de Karl Fischer ou com o iodeto de hidrogênio formado durante a reação com a água (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

Os procedimentos para realização da análise foi realizado segundo a norma ASTM E203 – 08, utilizando um aparelho Titulador de Karl Fischer modelo Q349-Quimis. Primeiramente o reagente de Karl Fischer foi padronizado da seguinte forma: colocou-se uma quantidade de metanol na cela de titulação suficiente para cobrir os eletrodos. Para eliminar a água contida no solvente o metanol foi titulado com o reagente de Karl Fischer, sob agitação, até o ponto final, seguindo as instruções do manual do aparelho (Figura 19). Em seguida com auxílio de uma seringa a água

destilada foi pesada e introduzida na cela de titulação, cerca de 3 gotas, em seguida a seringa foi pesada novamente para se saber a massa de água colocada na cela, logo após foi realizada a titulação com o reagente de Karl Fischer.

A determinação da umidade das amostras foi realizada em triplicata, da seguinte forma: com o auxílio de uma seringa cada amostra foi pesada em balança analítica, foram introduzidas cerca de 3 gotas de amostra na cela de titulação em seguida a seringa foi pesada novamente para se saber a massa de amostra colocada na cela, logo após foi realizada a titulação com o reagente de Karl Fischer. O cálculo para encontrar a porcentagem de água foi realizado pela Equação 9:

$$\%_{\text{água}} = \frac{V * f}{10 * P} \quad (9)$$

Onde:

V = volume gasto do reagente de Karl Fischer (mL)

f = fator de correção - $f = \frac{P * 1000}{V}$

P = massa de amostra (g)



Figura 19: Aparelho de Karl Fischer para determinação da umidade.

4.5.7. Determinação de sódio (Na⁺) e potássio (K⁺)

Foram preparadas soluções de 1000ppm de cada amostra glicerina para que fossem analisadas em um espectrofotômetro de chama. Como padrão foi preparada uma solução contendo 100ppm em sódio e potássio. O procedimento de análise foi realizado segundo descrito na manual do aparelho.

4.5.8. Determinação teor de cinzas sulfatadas

A análise para determinação do teor de cinzas foi realizada como descrito no item 4.1.8.

4.5.9. Análise de cor

A análise de cor é feita utilizando um colorímetro. Primeiramente a cubeta do aparelho foi rinçada e preenchida com a amostra, em seguida a cubeta foi limpa e seca com papel fino e adsorvente e inserida no aparelho para que fosse efetuada a leitura da cor da amostra. O sistema de calibração e funcionamento foi realizado de acordo com o manual do aparelho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do óleo

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises físico-químicas realizadas para as amostras de óleo.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas analisadas para as amostras de óleo.

Análise	Óleo soja novo	Óleo residual de soja	Óleo residual animal*	Óleo residual de frango
Acidez (mg _{KOH} /g _{óleo})	0,20 ± 0,02 ^a	2,15 ± 0,02 ^b	2,25 ± 0,05 ^c	1,80 ± 0,02 ^c
Índice de Peróxido (meq O ₂ /kg óleo)	3,13 ± 0,52 ^a	13,77 ± 1,52 ^b	47,52 ± 2,58 ^c	84,30 ± 4,50 ^d
Índice de Iodo (mgI ₂ /100g óleo)	153,08±4,69 ^a	38,30 ± 6,45 ^{b,d}	34,45 ± 1,23 ^{b,e}	30,80 ± 5,17 ^{d,e}
Índice de saponificação (mgKOH/g óleo)	196,0 ± 1,8 ^a	184,0 ± 4,7 ^{b,d}	180,1 ± 4,4 ^{c,e}	182,5 ± 5,4 ^{d,e}
Teor de cinzas (g/100g amostra)	0,009 ± 0,003 ^a	0,117 ± 0,004 ^b	0,026 ± 0,022 ^a	0,011 ± 0,008 ^a
Viscosidade (mm ² .s ⁻¹)	39,1	37,5	42,9	43,9

*Mistura óleo bovino e suíno. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

De acordo com a Tabela 1 pode-se observar que as amostras de óleo que apresentaram valores de acidez dentro dos padrões permitidos pela ANVISA, que é de 0,3g/100g para óleos e gorduras (ANVISA, 2012 (a)). A acidez pode revelar parcialmente o estado de conservação dos óleos e gorduras, no caso do óleo de cozinha, sucessivas reutilizações no processo de fritura podem aumentar o teor de ácidos graxos livres no óleo, elevando o índice de acidez (GOLDONI, 2008).

O índice de peróxido determina o nível de degradação do óleo, os resultados da tabela acima demonstram valores acima do permitido para os níveis de peróxidos do óleo de soja usado, do óleo animal e para o óleo de frango, somente o óleo de soja novo apresentou valores dentro dos padrões permitidos pela ANVISA, que é de no máximo 10 meq/kg (ANVISA, 2012 (a)).

Quando submetidos a altas temperaturas de fritura ou em assadores, acima de 180°C, o óleo passa por um processo de degradação, formando outros compostos como aldeídos, ácidos graxos livres e principalmente peróxidos, que não são transesterificados pelo método proposto. Esses peróxidos podem formar polímeros e outros compostos de alta massa molecular, aumentando assim sua viscosidade, definindo a perda de qualidade e até o aumento de toxidez desse óleo (GOLDONI, 2008).

As amostras de óleo apresentaram valores dentro dos padrões permitidos para o índice de saponificação, onde o óleo de soja novo apresentou o maior, o que deve ser considerado normal. Valores elevados significam que existem muitos ácidos graxos, di e triacilgliceróis livres no meio. A ANVISA determina para índice de saponificação de óleos e gorduras valores entre 189 a 195mg de KOH/g óleo (ANVISA, 2012 (b)).

Os valores de índice de iodo se apresentaram baixos indicando degradação das duplas ligações das cadeias carbônicas do óleo utilizado para produção do biodiesel, somente o óleo de soja novo apresentou dentro dos padrões permitidos, que determina valores para índice de iodo entre 120 e 143 mgI₂/g óleo (ANVISA, 2012 (b)).

Quanto ao teor de cinzas, todas as amostras se apresentaram dentro dos padrões permitidos, de 0,6% de cinzas para o óleo de soja e de 0,7% de cinzas para gorduras animais (ANVISA, 2012 (c)).

Segundo a ASTM D445 (2006) a viscosidade cinemática do óleo de soja novo pode variar de 35 a 45 mm².s⁻¹. Todos os óleos residuais estudados apresentam viscosidade dentro da média.

5.2. Caracterização da glicerina bruta

Após a preparação do biodiesel, a glicerina bruta foi separada e lavada com hexano para determinação do resíduo de óleo e biodiesel presentes no meio, os resultados foram dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Determinação do resíduo de ésteres presentes na glicerina bruta.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa resíduo (g)	%
Glicerina bruta óleo de soja novo	123,8334	2,9845	2,41
Glicerina bruta óleo de soja usado	387,3501	2,5123	0,65
Glicerina bruta óleo animal	89,8241	5,5929	6,23
Glicerina bruta óleo de frango	122,8567	9,4065	7,66

A porcentagem de resíduo presente nas amostras de glicerina bruta variou de 0,65 a 7,66% em relação à massa inicial de glicerina bruta. As amostras que apresentaram maior teor de resíduo foram as de origem animal, isso pode indicar que o óleo utilizado para produção do biodiesel não foi totalmente transesterificado, sobrando resíduos de óleo no meio. Outro fator que pode resultar em um alto teor de resíduo na glicerina é a não separação total do biodiesel e da glicerina no processo de decantação.

Após o processo de lavagem com hexano foram realizadas análises para caracterização da glicerina bruta, os resultados foram dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Análise de caracterização das amostras de glicerina bruta*.

Análise	GBJN	GBJU	GBA	GBF
Teor de glicerol (%)	64,54 ± 1,43 ^a	56,52 ± 2,47 ^{b,d}	27,91 ± 1,91 ^c	60,67 ± 2,24 ^{a,d}
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg)	13,51 ± 1,04 ^a	15,37 ± 2,06 ^a	7,57 ± 1,50 ^b	5,71 ± 2,96 ^b
Cor (uC)	1.223 ± 11 ^a	2.754 ± 18 ^b	3.021 ± 23 ^c	2.990 ± 26 ^c

GBJN – glicerina bruta de óleo de soja novo; GBJU – glicerina bruta de óleo de soja usado; GBA – glicerina bruta de óleo animal (mistura bovino e suíno); GBF – glicerina bruta de óleo de frango. *Glicerina lavada com hexano. Resultados expressos como

média \pm desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

De acordo com a Tabela 3 pode-se observar que o teor de glicerol em cada amostra se apresentou bastante variado, não podendo ser comparados entre si, pois cada amostra apresenta diferentes quantidades de contaminantes e água. Quanto ao índice de peróxido todas as amostras apresentaram valores baixos que não comprometeram as etapas posteriores de purificação. A cor de todas as amostras de glicerina bruta se apresentaram bastante escuras, sendo comparadas com os padrões de cor que variam na faixa de 10 a 500 uC (unidades de cor).

5.3. Caracterização das amostras de glicerina pré-purificadas

A etapa de pré-purificação consistiu na acidificação das amostras de glicerina bruta, separação, e em seguida foi feita a neutralização e centrifugação, logo após foi realizado o processo de Salting-outing e recuperação do solvente (etanol). Esse processo se apresentou bastante eficaz na remoção de grande parte de contaminantes. Os resultados da caracterização das amostras desta etapa estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Análises para caracterização das amostras de glicerina pré-purificadas*.

Análise	GPPJN	GPPJU	GPPA	GPPF
Teor de glicerol (%)	85,87 ± 5,90 ^a	89,99 ± 0,79 ^a	60,87 ± 2,24 ^b	68,30 ± 0 ^c
Acidez (mg _{KOH} /g _{glicerina})	12,53 ± 0,16 ^a	33,23 ± 1,95 ^b	12,75 ± 2,93 ^a	11,78 ± 2,34 ^a
Cor (uc)	167 ± 3 ^a	776 ± 5 ^b	705 ± 7 ^c	545 ± 2 ^d
Teor de sódio (Na ⁺) (ppm)	3,33 ± 2,52 ^a	3,67 ± 2,52 ^a	6,00 ± 1,73 ^b	3,00 ± 2,65 ^a

GPPJN – glicerina pré-purificada de óleo de soja novo; GPPSU – glicerina pré-purificada de óleo de soja usado; GPPA – glicerina pré-purificada de óleo animal (mistura bovino e suíno); GPPF – glicerina pré-purificada de óleo de frango. *Glicerina após o processo de acidificação, separação, neutralização, centrifugação, Salting-outing e recuperação do solvente.

Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

Pode-se observar, pela Tabela 4, que o teor de glicerol das amostras pré-purificadas aumentou em relação às amostras de glicerina bruta, sendo que as amostras oriundas de óleo de soja novo e de óleo de soja usado apresentaram teor de glicerol mais elevado em comparação às amostras provenientes de óleo animal e de frango.

De acordo com ABOISSA (2012) a glicerina loira precisa apresentar grau de pureza mínimo de 75%, podendo então as amostras oriundas de óleo de soja novo e de óleo de soja usado serem consideradas glicerina loira. Com esse grau de pureza essas amostras poderiam ser aplicadas como plastificantes, aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos (BIODIESELBR, 2012).

Quanto ao índice de acidez, todas as amostras apresentaram valores elevados sendo que a glicerina pré-purificada de óleo de soja usado apresentou o maior teor de acidez entre as amostras, isso pode ser devido ao fato de que essa amostra de óleo apresenta um maior nível de degradação em comparação às outras. A grande quantidade de ácido sulfúrico utilizado no processo de acidificação da glicerina bruta também pode contribuir para aumentar o teor de acidez das amostras pré-purificadas.

A cor das amostras apresentadas na Tabela 4 diminuiu em comparação à cor das amostras de glicerina bruta (Tabela 3), evidenciando que o processo de pré-purificação foi eficiente na remoção de impurezas que conferem coloração escura a glicerina, como ácidos graxos, sabões e sais.

Quanto ao teor de sódio, as amostras de glicerina oriundas de óleo de soja novo, óleo de soja usado e óleo de frango, apresentaram valores muito próximos, somente à glicerina de óleo animal apresentou teor de sódio mais elevado. Isso pode ser associado ao fato de que a carne bovina e suína são salgadas com cloreto de sódio (NaCl) antes de serem levadas aos assadores, transferindo-se para os óleos residuais e aumentando assim o teor de sódio na glicerina. Todas as amostras se apresentaram isentas de potássio.

5.4. Ensaio utilizando as resinas de troca iônica – Processo de purificação

Após a etapa de pré-purificação da glicerina, foi tratada com carvão ativado e depois com as resinas de troca iônica. Primeiramente foram realizadas bateladas de 120 minutos para a resina catiônica e para a resina aniônica, para cada amostra de glicerina pré-purificada, no processo 1 (Figura 15). Para o processo 2 (Figura 16) e 3 (Figura 17) foram realizadas bateladas de 30 minutos para cada passagem pela resina catiônica e aniônica. A quantidade de resina (catiônica e aniônica) utilizada nos processos foi de 70g/L.

A Tabela 5 apresenta os valores de condutividade obtidos durante o tratamento com as resinas de troca iônica do Processo 1, a unidade de tempo é dada em minutos e de condutividade para as resinas catiônica e aniônica é dada em $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabela 5: Valores de condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$) obtidos no Processo 1 – Resultado A.

t(min)	GOSN		GOSU		GOA		GOF	
	Catiônica	Aniônica	Catiônica	Aniônica	Catiônica	Aniônica	Catiônica	Aniônica
0	4.560,0	5.440,0	1.329,0	2.410,0	8.890,0	8.630,0	9.790,0	3.140,0
20	7.890,0	4.780,0	104,56	2.360,0	14.540	5.760,0	10.870	3.010,0
40	8.930,0	3.990,0	20,750	2.310,0	16.690	3.100,0	11.870	2.260,0
60	10.160	2.100,0	11,770	2.280,0	16.730	3.110,0	11.510	2.190,0
80	10.140	2.050,0	11,710	2.280,0	16.710	3.130,0	11.510	2.180,0
100	11.030	2.170,0	11,980	2.320,0	16.830	3.090,0	11.500	2.200,0
120	10.280	2.120,0	12,090	2.300,0	16.890	3.110,0	11.480	2.190,0

GOSN – Glicerina de óleo de soja novo; GOSU – Glicerina de óleo de soja usado; GOA – Glicerina de óleo animal (mistura bovino e suíno); GOF – Glicerina de óleo de frango.

Pode ser observado que para GOSN os valores de condutividade variaram até o tempo de 60 minutos, tanto para a resina catiônica quanto para a aniônica, a partir do tempo de 60 minutos os valores praticamente estabilizam, sendo que este comportamento se repete para as amostras GOA e GOF. Os valores apresentados para o tempo 0 minutos são da solução antes da passagem pelas resinas. Os valores de condutividade aumentam com a passagem da solução pela resina catiônica e depois diminuem com a passagem da solução pela resina aniônica. Esse comportamento não foi observado para a amostra de GOSU, na qual a condutividade diminuiu com a passagem de resina catiônica e aumentou com a passagem pela resina aniônica. Mas deve-se levar em conta que as amostras são de origens variadas, portanto apresentam contaminantes diferentes.

O aumento da condutividade das amostras quando tratadas pela resina catiônica se deve ao fato de que a resina troca os cátions Na^+ , presentes na solução por cátions H^+ presentes na resina, que são muito mais efetivos no aumento da

condutividade. E a diminuição da condutividade se deve ao fato de que a resina aniônica troca os ânions SO_4^{-2} presentes na solução de glicerina pelos ânions OH^- presentes na resina. Os ânions OH^- se juntam aos cátions H^+ , formando água na solução, por isso ocorre a diminuição da condutividade das amostras quando passadas pela resina aniônica. Apesar dos valores de condutividade se apresentarem menores, não foi possível atingir o valor de condutividade requerido, que é de $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ segundo a norma ASTM D1125 – 95 (2009).

Quanto à estabilização dos valores de condutividade que ocorre a partir do tempo de 60 minutos pode ser devido ao fato de que a resina saturou e necessita ser regenerada a partir desse tempo de contato com a solução de glicerina.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos no processo 2, que foi realizado somente com amostra de glicerina de óleo de soja usado.

No processo 2 a solução de glicerina foi passada uma vez pela resina catiônica e duas vezes pela resina aniônica. A condutividade da amostra aumentou com a passagem da solução pela resina catiônica e diminuiu com a primeira passagem pela resina aniônica, pelo mesmo motivo que ocorreu no processo 1, e aumentou com a segunda passagem. Esse aumento na condutividade pode ser devido ao aumento na quantidade de íons hidroxila na solução de glicerina, o que resulta em uma maior condutividade. Os valores de condutividade se apresentaram menores no processo 2 em comparação com o processo 1, mas não foi possível atingir o valor determinado pela norma ASTM D1125 – 95 (2009).

Tabela 6: Valores de condutividade obtidos no Processo 2 – Resultado B.

Tempo (min.)	1º passagem		2º passagem
	Catiônica ($\mu\text{S/cm}$)	Aniônica ($\mu\text{S/cm}$)	Aniônica ($\mu\text{S/cm}$)
0	736,1	7030	857,6
10	7080	925,3	1848
20	7080	947,8	1880
30	7090	954,8	1886

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para o tratamento da solução de glicerina com a resina catiônica no processo 3.

Tabela 7: Valores de condutividade após tratamento com resina catiônica - Processo 3.

Tempo (min.)	1º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	2º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	3º passagem ($\mu\text{S/cm}$)
0	2.440	10.810	30.650
10	11.460	30.800	42.680
20	11.390	30.710	42.670
30	11.350	30.730	42.680

Pode-se observar que a condutividade da solução de glicerina aumentou com as passagens pela resina catiônica, esse aumento pode ser devido ao aumento na quantidade de íons H^+ que migram da resina para a solução no processo de troca iônica. A condutividade a partir do tempo de 10 minutos praticamente estabiliza, sendo um indício de que a resina saturou e precisa ser regenerada. Antes de cada passagem as resinas foram devidamente regeneradas e ativadas conforme descrito no item 3.4.2.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o tratamento da solução de glicerina com a resina aniônica no processo 3.

Tabela 8: Resultados obtidos depois do tratamento com a resina aniônica para a glicerina com duas passagens pela resina catiônica (resultado C e D) e com três passagens pela resina catiônica (resultado E e F) no Processo 3.

		Resultado C		Resultado D
Tempo (min.)	1º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	2º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	3º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	
0	29.530	2.720	1.987	
10	4.640	2.000	4.530	
20	4.480	2.086	4.580	
30	4.460	2.090	4.587	

		Resultado E		Resultado F
Tempo (min.)	1º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	2º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	3º passagem ($\mu\text{S/cm}$)	
0	43.840	7.900	2.223	
10	8.100	2.350	3.710	
20	7.960	2.400	3.760	
30	7.970	2.410	3.760	

Os valores de condutividade obtidos para a solução de glicerina com duas passagens pela resina catiônica diminuíram após duas passagens pela resina aniônica (Resultado C) e aumentaram depois da terceira passagem (Resultado D). Esse aumento pode ser devido ao aumento na quantidade de íons hidroxila na solução de

glicerina, o que resulta em uma maior condutividade. O mesmo comportamento pode ser observado para a solução de glicerina com três passagens pela resina catiônica, onde os valores de condutividade diminuíram com duas passagens pela resina aniônica (Resultado E) e aumentaram com a terceira passagem (Resultado F). O processo foi eficiente na remoção de íons e conseqüente diminuição da condutividade, mas os valores obtidos não atingem o valor determinado pela norma ASTM D1125 – 95 (2009).

5.5. Caracterização da glicerina purificada

A Tabela 9 apresenta os resultados das análises físico-químicas das amostras de glicerina purificada, utilizando o processo citado na Figura 15.

Tabela 9: Caracterização das amostras de glicerina purificada* - Resultado A.

Análise	GPJN	GPJU	GPA	GPF
Glicerol (%)	91,68 ± 1,05	90,85 ± 1,15	90,42 ± 2,32	90,26 ± 1,32
Alcalinidade (%)	0,0010±0,0001 ^a	0,0018±0,0001 ^b	0,0030±0,0001 ^c	0,0025±0,0001 ^d
Cloretos (%)	0,0034±0,0003 ^a	0,0034±0,0001 ^a	0,009±0,0001 ^b	0,0036±0,0001 ^c
Cinzas (%)	0,0420 ± 0,001 ^a	0,0365±0,0025 ^a	0,0163±0,0001 ^b	0,0640±0,0035 ^c
Umidade (%)	8,394 ± 1,125	13,72 ± 6,77	7,702 ± 0,178	6,793 ± 2,056
Cor (uC)	35,20 ± 1,35 ^a	105,5 ± 1,1 ^b	236,7 ± 4,6 ^c	227 ± 8 ^d
Na ⁺ (ppm)	5,333 ± 1,155 ^{ab}	4,667 ± 2,082 ^{ac}	8,333 ± 1,527 ^{bc}	15,333 ± 1,528 ^d

GPJN – glicerina purificada de óleo soja novo; GPJU – glicerina purificada de óleo de soja usado; GPA – glicerina purificada de óleo animal (mistura de óleo bovino e suíno); GPF – glicerina purificada de óleo de frango. *Glicerina após tratamento com carvão ativado, com as resinas de troca iônica e evaporação da água. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

Observou-se na Tabela 9 que o teor de glicerol das amostras aumentou depois do tratamento com as resinas de troca iônica, sendo que todas apresentaram

percentuais acima de 90%. Apesar de apresentar elevado teor de glicerol as amostras ainda não podem ser consideradas glicerina comercial. Segundo KNOTHE (2006) para ser considerada glicerina comercial as amostras deveriam apresentar teor de glicerol de 95% ou mais. Portanto as amostras ainda estão classificadas como glicerina loira.

Todas as amostras apresentaram níveis de cloretos muito baixos, sendo tolerados até 7,0% (m/m) de cloretos segundo BIO 1001 (PETROBRÁS, 2012). Os teores de cinzas também se apresentaram baixos para todas as amostras, segundo ISSO 2098, são tolerados até 7,0% (m/m) de cinzas (PETROBRÁS, 2012). Todas as amostras apresentaram teor de umidade inferior a 13%, segundo a norma ASTM E 203 (2012) a glicerina loira pode apresentar de 10,0 a 23,0% de umidade.

A cor das amostras também diminuiu com o tratamento com as resinas de troca iônica, se apresentando mais claras. A etapa de pré-purificação e a etapa de purificação com as resinas de troca iônica foram essenciais para a remoção dos pigmentos que conferiam coloração escura as amostras de glicerina, como demonstrado na Figura 20.

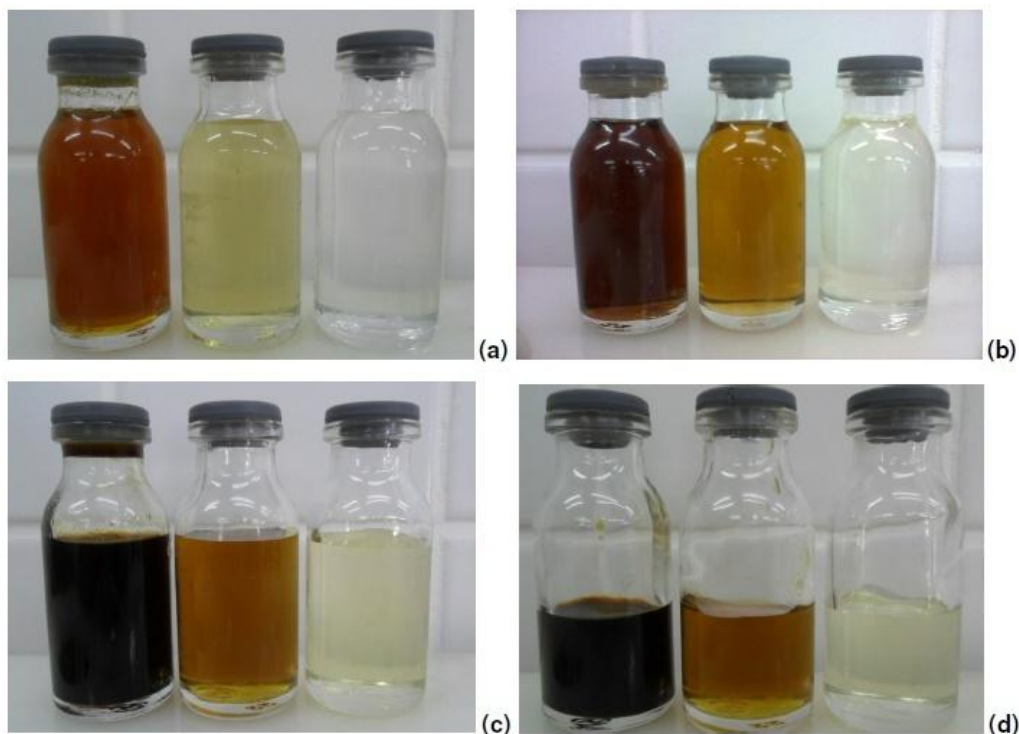


Figura 20: Variação na coloração das amostras após etapa pré-purificação e da purificação com as resinas de troca iônica. (a) Glicerina de óleo de soja novo; (b) Glicerina de óleo de soja usado; (c) Glicerina de óleo animal (mistura bovino e suíno); (d) Glicerina de óleo de frango.

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos na caracterização das amostras do processo 2 e 3.

Tabela 10: Resultados da caracterização para os tratamentos dos processos 2 e 3.

Análise	Resultado B	Resultado C	Resultado D	Resultado E	Resultado F
Glicerol (%)	84,28 ± 0,970 ^{a,b}	80,33 ± 0,452 ^a	91,22 ± 4,24 ^{c,d}	87,77 ± 0,17 ^{b,c}	94,19 ± 1,46 ^d
Umidade (%)	10,38 ± 1,95	9,42 ± 1,75	5,94 ± 1,49	8,75 ± 2,28	3,99 ± 0,65
Cor	288 ± 4 ^a	370 ± 5 ^b	165 ± 6 ^c	344 ± 4 ^d	161 ± 8 ^e
pH	11,65 ± 0,13 ^a	10,75 ± 0,14 ^b	12,02 ± 0,09 ^c	10,50 ± 0,07 ^b	11,90 ± 0,11 ^d

Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

De acordo com a Tabela 10 não houve diferença significativa no teor de glicerol para os Resultados B, C, D, E, e F, o teor de umidade diminuiu nas amostras que tiveram três passagens pela resina aniônica (Resultado D e Resultado E). Isso pode ser devido ao fato de que houve uma maior formação de água durante o processo, que acabou sendo removida no processo de rotaevaporação, aumentando assim a concentração de glicerol e diminuindo a umidade.

As três passagens das amostras pela resina aniônica também foram eficientes na melhora da cor das amostras (Resultado D e Resultado F) que diminuiu em comparação as outras amostras (Resultado B, Resultado C e Resultado E). Em contrapartida os valores de pH das amostras para o Resultado D e Resultado E foram os maiores dentre as cinco amostras. Isso pode ser devido ao aumento da quantidade de hidroxilas, liberada pela resina, na solução de glicerina.

5.6. Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade foi realizada conforme descrito no item 3.1.6 a 20°C para a glicerina obtida de óleo de soja usado encontrando-se o valor de 1241 mPa.s, sendo que o valor tabelado para o glicerol é de 1499 mPa.s (KNOTHE, 2006).

Este resultado pode ser considerado bom para o método de purificação, considerando os teores de glicerol de acordo com a Tabela 10.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nas análises físico-químicas realizadas para os óleos utilizados como matérias primas, todos apresentaram alto potencial de produção de biodiesel, mesmo sendo óleos de origem residual todos apresentaram dentro dos limites permitidos pelas legislações regulamentadoras. A reação de transesterificação foi satisfatória, havendo sempre a separação da fase de biodiesel de glicerina.

O processo de pré-purificação foi eficiente para remoção de ácidos graxos livres, sais e impurezas que conferem cor e dor à glicerina bruta. Quanto aos processos de troca iônica foram eficientes na remoção de sais e de pigmentos que não foram removidos na pré-purificação. Houve grande redução de cor das amostras e um grande aumento na quantidade de glicerol, comparando-se as amostras de glicerina bruta com as amostras de glicerina purificadas com as resinas de troca iônica.

De maneira geral a solução de glicerina do Processo 2 (Resultado B) foi a que apresentou os menores valores de condutividade, porém apresentou baixo teor de glicerol e alto teor de umidade. Os Resultados D e F, do Processo 3, apresentam valores de condutividade mais elevados, mas o processo foi eficiente na remoção da umidade, porém não houve diferença significativa teor de glicerol para os Resultados B, C, D, E, e F. Observou-se que apenas uma passagem da solução de glicerina pela resina catiônica foi eficiente para remoção de contaminantes de caráter catiônico. Para remoção dos contaminantes de caráter aniônico o processo mais eficiente foi com três passagens da solução de glicerina pela resina aniônica. Sendo assim, o processo mais eficiente seria com uma passagem da solução de glicerina pela resina catiônica e com três passagens pela resina aniônica.

Todas as matérias primas testadas apresentam grande potencial para produção de biodiesel e de glicerina bruta, sendo que o óleo de soja usado apresenta o maior potencial dentre todas as testadas, pois existe uma maior disponibilidade dessa matéria-prima.

As amostras de glicerina obtidas dos processos de troca iônica testados no trabalho apresentaram teor de glicerol na faixa de 84,28 % \pm 0,97 a 94,19% \pm 1,46 e de

acordo com Aboissa (2012) são classificadas como glicerina loira e poderiam ser aplicadas como plastificantes, que é um aditivo que confere maior resistência e elasticidade aos plásticos (BIODIESELBR, 2012).

O processo de troca iônica é uma alternativa no tratamento da glicerina bruta residual da produção de biodiesel, já que as resinas podem ser reutilizadas várias vezes e o gasto energético é menor em comparação com a purificação por destilação, mas nesta metodologia ainda existem pontos a serem aperfeiçoados para que o método tenha aplicação industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOISSA, Aboissa Óleos Vegetais. Disponível em: http://www.aboissa.com.br/produtos/view/517/glicerina_loira#. Acesso em 02 ago. 2012.

ALVES, Osnei Francisco, **Análise Sócio – Econômica da Implantação de uma Usina de Biodiesel no Estado do Maranhão**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (Lactec), Instituto de Engenharia do Paraná (Iep) Programa de Pós - Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia (Prodetec), Curitiba, 2010.

ANP, Resoluções – 2004. Disponível em: http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp. , acesso: 28 nov. 2011.

ANVISA, disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.PDF>, acesso 31 jul. 2012. (a)

ANVISA, Legislação, Resoluções. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm. Acesso em 31 jul. 2012. (b)

ANVISA, Legislação, Resoluções. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/14_78.htm. Acesso em 31 jul. 2012. (c).

ASTM D1125 – 95 (2009), Disponível em: <http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/D1125.1207654-1.pdf>. Acesso em 31 jul. 2012.

ASTM E203 – 08. Disponível em: <http://enterprise2.astm.org/DOWNLOAD/E203.1207654-1.pdf>. Acesso em 11jul. 2012.

ASTM D445 - 06 (2006). Disponível em http://www.startechlube.com/new/pdf/Star-Tech_ASTM_D445.pdf. Acesso em 20 ago. 2011.

BARROS, António André Chivanga; WUST, Elisiane; MEIER, Henry França. **Estudo Da Viabilidade Técnico-Científica Da Produção E Biodiesel A Partir De Resíduos Gordurosos**, Nota Técnica – Engenharia Sanitária Ambiental, Vol.13, p. 255 – 262, Blumenau SC, 2008.

BIODIESELBR, Biodieselbr.com. **Novo uso para a glicerina se desenvolve**. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/novo-uso-glicerina-desenvolve-14-07-08.htm>. Acesso 02 ago. 2012.

BORDIN, Priscila. **Análise dos custos de produção do Biodiesel obtidos através da soja, do girassol e da canola no Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Economia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo-RS, 2010.

BOWKER, Michael; DAVIES, Philip R.; AL-MAZROAI, Layla Saeed. **Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source**. Journal Catalysis Letters. 128, 253-255, 2008.

BRITO, Felipe de Oliveira, **Avaliação da Influência da Pressão, Temperatura e Condições de Operação sobre um Sistema de Destilação Fracionada de uma Solução Glicerínica Proveniente de uma Unidade de Produção de Biodiesel**, Monografia, Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza – CE, 2010.

CREN, E. C. **Processamento de soluções graxas em resinas de troca iônica**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. SP, 2009.

COSTENARO, Hellen Sonogo, **Hidrólise Ácida e retirada de sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel**, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

COSTA, Juliana Berne, **Produção Biotecnológica de Hidrogênio, Etanol e outros Produtos a partir do Glicerol da Reação de Formação do Biodiesel**, Dissertação de

Mestrado, Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

DABDOUB, Miguel J.; BRONZEL, João L. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova, Vol. 32, nº. 3, 776-792, 2009.

DEMIRBAS, Ayhan. **Importance of biodiesel as transportation fuel.** Energy Policy. 2007.35, 4661-4670.

DIAS, Adriana Neves. **Determinação Simultânea de Glicerol Livre e Total, Mono-, Di- e Triglicerídeos em Biodiesel Etílico de Girassol, Mamona e da mistura de Sebo e Soja empregando GC-FID.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade do Rio Grande, Rio Grande – RS, 2010.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. **Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-química e Consumo em Gerador de Energia.** Química Nova, Vol. 28, nº 1, pag. 19-23, 2005.

FERREIRA, Marcionila Oliveira. **Purificação da Glicerina Bruta Obtida a Partir DA Transesterificação de Óleo de Algodão.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

FREITAS, Larissa; SANTOS Julio C.; BARCZA Marcos V.; CASTRO Heizir F. de. **ALTERNATIVA POTENCIAL PARA APROVEITAMENTO DO GLICEROL GERADO NA PRODUÇÃO DE BODIESEL: SÍNTESE ENZIMÁTICA DE MONOLAURINA POR ESTERIFICAÇÃO,** Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2009.

FOGLIA, T. A.; JONES, K. C.; NUÑEZ, A.; PHILLIPS, J. G.; MITTELBAACH, M. **Comparison of Chromatographic Methods for the Determination of Bound Glycerol in Biodiesel.** Chromatographia, 60, 305-311, 2004.

GERPEN, Jon Van. **Biodiesel processing and production**, Fuel Processing Technology 86, 1097-1107, 2005.

GERVAJIO, Gregorio C. **Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil**. IN: Bailey's Industrial Oil and Fat , 2005.

GOLDONI, Paulo César Pires. **A Qualidade do Óleo de Fritura e seus Métodos de Avaliação - Uma Revisão**, Monografia de Conclusão de Curso, Instituto Brasileiro de Pós Graduação em Medicina Veterinária – Qualittas, Campinas – SP, 2008.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO A. C. D., **Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**, KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE, São Paulo, 2009.

GWI, Taek J.; HEE, Seung Y.; DON, Hee P., **Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology**, Bioresource Technology , v.100, p. 25-30, 2009.

HELFFERICH, F. **Ion Exchange**. New York: McGraw – Hill Book Company inc., 1962, 624p.

HIESTER, N.K.; VERMEULEN, T.; KLEIN, G. **Adsorption and ion Exchange**. In Chemical Engineer's Handbook, ed. Perry, J.H. 4 ed. New York: Mc graw Hill. Section 16, p.1- 40, 1963.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v. 1 Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Método Físico-Químicos para Análise de Alimentos**, V. 4º ed., 1º ed. Digital, 2005.

KARINEN, R.S.; KRAUSE, A.O.I. **New biocomponents from glycerol**. Applied Catalisys A: General, 306, 128-133, 2006.

KISS, A.A., DIMIAN, A.C., ROTHENBERG, G. **Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy**. Adv. Synth. Catal. v. 348, p.75–81, 2006.

KNOTHE, Gerherd; GERPEN, Jon Van; KARHL, Jürgel; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual de Biodiesel**, Capítulo 11: Glicerol, São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

KOC, A. Bulent. **Ultrasonic monitoring of glycerol settling during ternsesterification of soybean oil**. BioresourceTecnology. v.100, p.19-24. 2009.

KUNIN, R., MYERS, R, J., **Ion Exchange Resins**, John Wiley & Sons Inc, New York, 1952.

MARTINS, Douglas Ferreira; **Contribuição ao Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol em Catalisadores Pt/C – Efeito do Tamanho da Partícula de Pt e do pH da Solução de Alimentação**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

MOTA, Claudio J. A; SILVA, Carolina X. A. da; GONÇALVES ,Valter L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

PINZI, S.; PRIEGO, F. C.; RUIZ J. J.; DORADO, M. P.; LUQUE de M. D. C. **Flow injection analysis-based methodology for automatic on-line monitoring and quality control for biodiesel production**, Bioresource Technology, 100, 421-427, 2009.

PETROBRÁS, Produtos. Disponível em:
<http://www.petrobras.com.br/downloads/energy-and-technology/energy-sources/biofuel/biocombustiveis-12-01-2012.pdf>. Acesso em 02 ago. 2012.

PITT, Fernando Darci, **Desenvolvimento de Metodologia para Polimerização do Poliglicerol Adípico a partir do Glicerol Residual Oriundo da Produção de**

Biodiesel, Programa De Pós-Graduação em Engenharia, Química Universidade Regional de Blumenau, Blumenau – SC, 2010.

QUINTELLA, Cristina M.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; KORN, Maria Graças A.; NETO, Pedro R. Costa; TORRES, Ednildo A.; CASTRO, Marilu P.; JESUS, Carlos A. C., **Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I**, Química Nova, Vol. 32, No. 3, 793-808, 2009.

SÁ, Tatiana Nunes Mascarenhas, **Produção de Ácido Cítrico Utilizando Glicerol Residual da Produção de Biodiesel como Substrato**, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2011.

SEIXAS, Fernanda Lini, **Resinas de Troca Iônica**, Departamento De Engenharia Química, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Adsorção Universidade Estadual De Maringá, Maringá – PR, 2011.

SILVA, Camila Leão Silveira da, **Glicerina Proveniente da Produção de Biodiesel como Ingrediente de Ração para Frangos de Corte**, Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2010.

SILVA, Gervásio Paulo da; MACK, Matthias; CONTIERO; Jonas, **Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology**, Biotechnology Advances, nº 27, 30–39, 2009.

SILVA, Laelson de Lira, **Estudos de Óleos Residuais oriundos de Processo de Fritura e Qualificação desses para Obtenção de Monoésteres (Biodiesel)**. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió – AL, 2008.

SOARES, Vera L. Pereira; SILVA, Simone S. **Aproveitamento de Sub-produtos de Biodiesel: Preparação de Monoéster de Glicerinae Ácido Dodecanóico na Presença de Derivados de Nióbio**, Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

WOLFSON, Adi; LITVAK, Gustabo; DLUGY, Christina, SHOTLAND, Yoram, TAVOR, Dorith. **Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium.** *Industrial Crops And Products* 30, 78-81, 2009.

YAZDANI, S. S., & R. GONZALEZ. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr. Opin. Biotechnol.* V- 18, 213-219, 2007.